THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

André COSTE

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude et à la mise au point des analyseurs en continu par absorption infrarouge

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Spectrophotométrie dans l'infrarouge lointain : procédés optiques et hertziens

Soutenues le 21 décembre 1967 devant la commission d'examen

MM. ARNULF — *Président*

AMAT, BERTEIN, FREJACQUES — *Examinateurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

André COSTE

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude et à la mise au point des analyseurs en continu par absorption infrarouge

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Spectrophotométrie dans l'infrarouge lointain : procédés optiques et hertziens

Soutenues le 21 décembre 1967 devant la commission d'examen

MM. ARNULF — *Président*

AMAT
BERTEIN
FREJACQUES — *Examinateurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM.	GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T	Chimie organique
	WYART	T	Minéralogie & cristallographie
	TEISSIER	T	Zoologie
	AUGER	T	Physique quantique & relativité
	MONNIER	T	Physiologie générale
	PIVETEAU	T	Paléontologie
	ROCARD	T	Physique E.N.S.
	CARTAN	T	Mathématiques E.N.S.
	LAFFITTE	T	Chimie générale
	N...	T	Géométrie supérieure
	COULOMB	T	Physique du globe
	CRETIEN	T	Chimie minérale
	BOCQUET	T	Zoologie
	KASTLER	T	Physique E.N.S.
	EPHRUSSI	T	Génétique
	GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
	LUCAS R.	T	Recherches physiques
	THOMAS A.	T	Biologie
	MORAND	T	Physique enseignement
	SOLEILLET	T	Physique CPEM
	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
	DRACH	T	Biologie maritime
	QUENEY	T	Météorologie & dynamique de l'atmosphère
	GALLIEN	T	Embryologie
Mlle	CAUCHOIS	T	Chimie Physique
MM.	THELLIER	T	Physique du Globe
	PONCIN	T	Mécanique générale
	DUBREIL	T	Arithmétique & Théorie des nombres
	GAGNIARD	T	Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T	Micropaléontologie
	TRILLAT		Microscopie & diffraction électronique
	WIEMANN	T	Chimie organique & structurale
	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T	Théorie physique
	AMIEL	T	Chimie générale
	MATHIEU J.P.	T	Physique optique
	COUTEAUX	T	Cytologie
	CHOQUET	T	Théorie des fonctions & topologie
	FELDMANN	T	Biologie végétale marine
	JOST	T	Physiologie comparée
	FORTET	T	Calcul des probabilités & physique math.
	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel & intégral
	CHOUARD	T	Physiologie végétale
	MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
	BRELOT	T	Analyse supérieure
	EICHHORN	T	Botanique
	BENARD	T	Chimie appliquée
	DUGUE	T	Statistique mathématique
	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
	ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée
	KIRRMANN	T	Théories chimiques
	CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle	LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
MM.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLERS	T	Anatomie camparée
	EHRESMANN	T	Topologie algébrique
	FRANÇON	T	Physique SPCN
	GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
	GODEMENT	T	Mathématiques MGP
	PISOT	T	Technique mathématiques de la physique
	ROCH	T	Géologie
	SCHATZMANN	T	Astrophysique
	TERMIER	T	Géologie générale
	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
	LENNUIER	T	Physique M.G.P.
	ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T	Physique théorique
MM.	DIXMIER	T	Mathématiques M.P.C.
	SOUCHAY	T	Chimie générale
	AIGRAIN	T	Electrotechnique
	BRUSSET	T	Chimie systématique
	LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme	CHAIX	T	Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T	Biologie végétale CPEM
MM.	PANNETIER	T	Chimie générale I
	NORMANT	T	Synthèse organique
	YVON	T	Théories physiques
	COTTE	T	Physique électricité
	DUBOIS J.E.	T	Chimie organique physique
	LAMOTTE	T	Zoologie E.N.S.
MM.	OLMER	T	Energétique générale
	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T	Chimie physique
	BROSSEL	T	Physique atomique
	BUSER	T	Physiologie comparée
	CAMUS	T	Physiologie végétale
	CURIEN	T	Minéralogie & cristallographie
	POSSOMPES	T	Zoologie
	PULLMANN	T	Chimie quantique
	TEILLAC	T	Physi. nucléaire & radioactivité
	VILLE	T	Econométrie
	FREYMANN	T	Recherches physiques
	ROLLET	T	Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T	Chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T	Géométrie alg. & théo. des groupes
	GERMAIN	T	Mécan. Théo. des fluides
	LUCAS G.	T	Géologie
	ALLARD	T	Chimie physique
	BERTHELOT	T	Physique des particules fonda.
	BRICARD	T	Météorologie
Mme	ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie
MM.	JULIA	T	Etude des molécules nat. com.
	MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
	MONOD	T	Chimie du métabolisme
	BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme	DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme	LELONG	T	Mathématiques II E.N.S.
MM.	BELLAIR	T	Géologie S.P.C.N.
	BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme	COUTURE	T	Thermodynamique & mécan.
MM.	FRANC		Biologie animale CPEM
	SCHNELL	T	Botanique tropicale
	STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
	ACHER	T	Chimie biologique
	BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
	BEAUMONT		Biologie animale SPCN
	BLAMONT		Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T	Botanique
	CURIE D.		Physique MGP
	DURAND DELGA	T	Géologie
	HELLER	T	Physiologie végétale
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T	Géologie SPCN
	MAGNAN	T	Physique électricité
	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mme	CHOQUET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste
	BRUHAT	T	Physiologie générale
Mlle	VEIL	T	Microbiologie
MM.	LWOFF	T	Mécan. Phys. et expérimentale
	SIESTRUNCK	T	Mécanique théorique
	CABANNES	T	Géo. phys. & géo. dynamique
	CAIRE	T	Mécanique des fluides
	COMOLET	T	Physique de l'exosphère
	DELLOUE	T	Biologie animale
	HOUILLON	T	Anthropologie
	OLIVIER	T	Math. (ENS jeunes filles)
	SAMUEL	T	Analyse numérique
	DE POSSEL	T	Chimie analytique
	CHARLOT	T	Chimie CPEM
	CHATELET	T	Physique SPCN
	MATTLER	T	Géologie
	AUBOUIN	T	Physi. nucléaire & radio-act.
Mme	BENOIT-GEUTAL	T	Bio. vég. marine Villefranche s/mer
MM.	BOUGIS	T	Chimie SPCN
	RIGAUDY	T	Chimie appliquée
	COLLONGUES		Biochimie
	DUBERT	T	Physique fondamentale
	NOZIERES		Chimie organique
	CADIOT	T	Océanographie physique
	IVANOFF		Zoologie
	FRANÇOIS		Génie chimique
	TALBOT		Botanique
Mme	NOUGAREDE	T	Mathématiques MPC
MM.	BRUHAT		Electricité générale
	FOURNET	T	Math. propédeutique
	DEHEUVELS	T	Géologie SPCN
	FURON	T	Génétique
Mme	GANS		Biologie végétale CPEM
MM.	GENEVES	T	Pétrographie
	HUPE	T	Biologie générale
	HOLLANDE	T	Analyse numérique
	LIONS	T	Chimie organique
	MAITTE		
MM.	NICOLAS		Géologie appliquée
	PANIGEL		Biologie générale
	RAVIER	T	Pétrographie
	MOREL F.	T	Physiologie comparée
	ROSEAU	T	Mécan. théorique des fluides
	ROUBINE	T	Electronique E.S.E.
	SILBER	T	Chimie CPEM
	UEBERSFELD	T	Electronique
	THIRY	T	Mécanique céleste
	ABELES	T	Physique SPCN
	AMAT	T	Thermodynamique
	BALKANSKI		Physique M.P.C.
	LE CORRE	T	Electricité
	NATAF	T	Physique nucléaire & radio-ac
	ECHALIER		Biologie animale CPEM
	BARRAUD	T	Physique CPEM
	DARS		Géo. structurale & appliquée
	CAMEFORT		Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T	Mécan. industrielle
	SIGWALT		Chimie SPCN
	BLAQUIERE		Automatique
	BARUCH		Physique propédeutique
	ARNOUS	T	Physique théorique
	SLONINSKI		Génétique
	MALLIAVIN	T	Math. propédeutique
	GAUDEMAR		Chimie propédeutique
	BROUSSE	T	Mécanique théorique
	ROSCH	T	Astronomie
	GUY	T	Physique expérimentale
	LAZARD	T	Mathématiques MPC
	MOREL P.		Physique MPC
	ARSAC		Programmation
	LEFEBVRE	T	Chimie MPC
	BOK		Physique fondamentale
	CHAPEVILLE		Biochimie
	BENOIT		Physique CPEM
	RIOT		Chimie CPEM
	JAUZEIN		Géologie ENS
	PREVOST G.		Biologie cellulaire
	FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme	CHARNIAUX-COTTON		Evol. des êtres organisés
Mlle	FICINI		Chimie CPEM
MM.	LEQUEUX		Astronomie
	COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
	HERVE	T	Mathématiques
Mme	PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
MM.	TAVERNIER		Physique PC
	DURAND M.		Biologie animale SPCN
	PASCAUD		Physiologie
Mme	PETIT		Biologie animale CPEM
MM.	CAGNAC		Electricité
	FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
	KRASNER	T	Mathématiques
	BENZECRI	T	Statistiques
	VINH MAU		Physique M.G.P.
	DUQUESNES		Physique CPEM
	SCHUTZENBERGER	T	Programmation
	TREMILLON		Chimie MPC
	FAYARD		Chimie MPC
	BUVET		Chimie CPEM
	AUTHIER		Minér. et cristallographie
	BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme	PUISEUX DAO		Biologie végétale
M.	BERGER	T	Géométrie supérieure
Mlle	LIBERMANN	T	Mathématiques
MM.	DEDONDER	T	Biologie cellulaire
	DUFOUR	T	Electronique I.U.T.
	SCHAAL		Chimie CPEM
	BAUCHOT		Anatomie comparée
	LANCE	BV	CPEM
	GIRAUD		Botanique E.N.S.
	HULIN		Physique PC
	VIGIER		Génétique
	GUERN		Biologie végétale
	SLODZIAN		Physique CPEM
	LACOMBE		Logique mathématique
	TAVLITZKI		Biologie cellulaire
	ARVIEU		Physique CPEM
	TAXI		B.A. CPEM
	COLLENOT		B.A. CPEM
	BASSELIER		Chimie propédeutique
	BADOUAL		Electronique I.U.T.

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN

UNIV. LEIDEN BIBL.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION - Etat actuel de l'analyse des gaz. Principe d'un nouveau type d'analyseur en continu par absorption infrarouge 7

CHAPITRE I - Etat actuel de l'analyse des gaz. Principe d'un nouveau type d analyseur en continu par absorption infrarouge 9

I. 1. Etat actuel de la technique 9
I. 2. Problème particulier de l'analyse des gaz corrosifs 9
I. 2. 1. Recherche et choix du système convenable 9
a) Choix d'un matériau pour les fenêtres 9
b) Choix du système de mesure 10
I. 2. 2. Principe général d'un analyseur en continu 11
a) Exploration 13
b) Séparation des signaux 13
c) Modulation 13
d) Utilisation des signaux électriques 13
e) Calculateur analogique 14

CHAPITRE II - Principes de spectrométrie par absorption infrarouge utilisés en analyse quantitative des mélanges gazeux 17

II. 1. Etude d'une raie d'absorption dans l'infrarouge 17
II. 1. 1. Loi d'absorption de Lambert-Beer 17
II. 1. 2. Coefficient d'absorption et profil de raie 17
II. 1. 3. Elargissement des raies par l'effet des collisions 18
II. 1. 4. Etude de la raie R_2 de l'acide fluorhydrique 19
a) Paramètres caractéristiques 19
b) Influence du trajet optique l 19
II. 1. 5. Mesure de la densité optique lorsque la fonction d'appareil est positionnée au centre de la raie 20
a) Mesure de la transmission 20
b) Mesure de la densité au centre de la raie 21
II. 1. 6. Mesure de la concentration d'un mélange gazeux binaire 21
a) Calcul de la formule $c = AD^2/P_T^2$ 21
b) Mesure de r 22
c) Vérification graphique 22
d) Limite de validité 23

Pages

II.1.7. Energie totale absorbée par une raie..... 28

II.2. Etude expérimentale de l'absorption par les bandes fondamentales des molécules SiF_4, SF_6, UF_6 diluées dans l'azote..... 28

CHAPITRE III - Analyseur de raie dans le proche infrarouge..... 30

III.1. Etude du principe..... 30

III.1.1. Etude du mécanisme d'exploration sur un monochromateur de Pfund... 30

a) Caractéristique du monochromateur..... 30
b) Largeur spectrale de fente. Fonction d'appareil..... 32
c) Flux transmis et luminosité 33
d) Etude du système d'exploration 34
e) Précision de la came..... 35
f) Réglage sur λ_{R2}..... 38
g) Montage mécanique : fréquence d'exploration..... 39

III.1.2. Electronique..... 39

1/ Préamplificateur..... 39
2/ Générateur de signaux de commutation..... 41
3/ Amplificateur de référence..... 43
4/ Amplificateur de voie..... 43
5/ Détection de phase et filtrage..... 44

III.1.3. Calculateur analogique..... 48

1/ Servomécanisme calculateur de la densité..... 48
2/ Servomécanisme calculateur de la concentration..... 56

III.1.4. Précision en calculateur analogique..... 56

a) Erreur systématique de réglage sur le centre de la raie..... 56
b) Erreur par défaut dûe à la charge des potentiomètres..... 56
c) Erreurs fortuites 59
d) Erreur sur la concentration..... 60

III.1.5. Réglage des échelles de densité et concentration..... 60

1/ Echelles de densité..... 60
2/ Réglage de l'échelle de concentration..... 61

III.1.6. Résultats et conclusion provisoire..... 61

III.2. Etude d'un prototype..... 61

III.2.1. Monochromateur Czerny-Turner..... 62

1/ Description du monochromateur..... 62
2/ Largeur spectrale de la fonction d'appareil..... 64
3/ Calcul de la came..... 64
4/ Plage de réglage donnée par la lame à faces parallèles..... 64
5/ Flux lumineux transmis et luminosité..... 65

III.2.2. Organisation de l'appareil..... 65

III.2.3. Résultats..... 68

1/ Etude du fonctionnement de l'appareil..... 68

a) Relevés des tensions..... 68
b) Réglage et vérification de l'échelle de densité..... 68
c) Contrôle de l'ensemble de calcul..... 68
d) Action de la lame à faces parallèles..... 68
e) Influence de la tension de référence sur la densité..... 70
f) Influence de la tension d'alimentation..... 70
g) Mesure de $m = D_o/p$. Vérification de la loi linéaire : $D_o = mp$..... 71

Pages

2/ Essais avec un mélange acide fluorhydrique-azote..... 71

a) Rampe à gaz..... 71
b) Réglage de l'échelle des pressions..... 73
c) Réglage de l'échelle de concentration..... 73
d) Vérification de la loi $c = 1/m^2 r \cdot D^2/P_T^2$..... 73

3/ Fidélité dans le temps..... 76

III. 3. Résultats obtenus avec un montage à filtres interférentiels..... 80

CHAPITRE IV - Analyseur de bande dans l'infrarouge moyen..... 83

IV. 1. Principe..... 83

IV. 1. 1. Servomécanisme de mémoire I_o..... 83
IV. 1. 2. Servomécanisme de densité..... 83

IV. 2. Construction et étude du fonctionnement..... 83

IV. 2. 1. Monochromateur..... 83

1/ Source et éclairage de la fente d'entrée..... 83
2/ Mécanisme d'exploration..... 87
3/ Modulateur..... 87
4/ Marche en spectromètre..... 87
5/ Résolution luminosité..... 90
6/ Détecteur, adaptation cible-fente de sortie..... 90

IV. 2. 2. Electronique..... 91

1/ Circuit d'entrée et préamplificateur..... 91
2/ Filtrage et amplificateur sélectif..... 92
3/ Compensation I_o..... 92
4/ Amplificateur détecteur..... 93
5/ Amplificateur de référence..... 93
6/ Détection synchrone..... 93

IV. 2. 3. Calculateur analogique..... 93

1/ Mémoire I_o..... 93
2/ Calcul de la densité optique..... 96
3/ Calcul de la concentration..... 97

IV. 3. Réglages..... 100

IV. 3. 1. Réglage du monochromateur..... 100
IV. 3. 2. Réglages électriques..... 100

1/ Linéarité..... 100
2/ Réglage de l'échelle de densité..... 100
3/ Echelle de concentration..... 101

IV. 4. Résultats..... 101

IV. 4. 1. Courbe spectrale d'énergie..... 101
IV. 4. 2. Enregistrement de quelques bandes..... 101
IV. 4. 3. Sensibilité et fidélité. Précision des mesures en continu..... 101

CONCLUSION..... 106

Monsieur le Professeur A. ARNULF, a bien voulu s'intéresser à mon travail, me prodiguer ses encouragements et patronner cette thèse, je le prie d'accepter l'expression de ma très respectueuse gratitude

Je suis très reconnaissant à Messieurs les Professeurs G. AMAT et F. BERTEIN, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à mon jury.

Ces études ont été effectuées au Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY ; j'exprime ma reconnaissance, à Messieurs C. FREJACQUES Chef du Département de Physico-Chimie, L. GUILLAUME Chef des Services des Etudes sur la séparation des isotopes de l'uranium, et à Messieurs P. PLURIEN et J. DIXMIER qui m'ont permis de présenter ce travail et m'ont accordé les moyens matériels nécessaires.

Je remercie Messieurs J. AUBERT et J. CHATELET pour l'intérêt qu'ils ont pris à la mise au point de ce procédé de mesure ; j'adresse ma reconnaissance à Messieurs P. NOE et G. VIEL pour la collaboration qu'ils m'ont apportée pour le dessin et dans les réalisations mécaniques.

Je remercie Messieurs D. LAMBERT et J. LEGRE pour l'assistance qu'ils m'ont donnée au laboratoire.

INTRODUCTION

L'important développement des spectrophotomètres fonctionnant dans l'infrarouge, pendant les 25 dernières années, a montré tout le profit que l'on pouvait tirer de la connaissance des spectres d'absorption, pour l'analyse quantitative d'un mélange gazeux.

Lorsqu'un procédé industriel important, doit être contrôlé en permanence, pour en assurer l'optimisation, on peut envisager d'utiliser un appareil balayant toute une étendue spectrale (2,5 à 15 μ par exemple), mais ce choix n'est pas toujours commode si l'exploitation des mesures doit être rapide.

En général, on peut considérer une ou deux impuretés principales du procédé de fabrication, qui décrivent bien la marche du système, par leur évolution dans le temps. L'étendue spectrale utile est alors réduite. Certains spectrophotomètres permettent de choisir une bande spectrale limitée, mais ces appareils ne donnent qu'un diagramme sur lequel on peut lire les transmissions ou les densités optiques. L'information cherchée est une mesure de la concentration ; dans le cas d'une raie de vibration-rotation, ou d'une structure de raies, la concentration n'est pas une fonction linéaire de la densité optique, l'interprétation du résultat indiqué nécessite l'intervention d'un calculateur.

La concentration d'une impureté, ne pouvant donc pas être donnée directement, par un spectrophotomètre enregistreur classique nous avons entrepris l'étude des analyseurs en continu, par absorption infrarouge ; nous avons considéré en particulier le problème du dosage de faibles concentrations d'impuretés dans un flux de gaz corrosifs. Le dosage en continu a de nombreux avantages : des informations in-situ dans le flux gazeux sont données en permanence, sans aucune perturbation ni perte, le temps de réponse est relativement faible et la surveillance de l'appareil est très réduite.

Nous avons étudié deux cas :

1/ L'analyse quantitative d'après une raie de vibration-rotation isolée, présente un problème particulier qui nous a conduit à étudier la théorie de l'absorption de l'énergie lumineuse par une raie décrite sous la forme d'un profil de Lorentz. En général, la largeur de la fonction d'appareil du spectromètre utilisé est supérieure à la largeur de la raie ; nous avons vérifié que lorsque la fonction d'appareil est centrée sur la raie, la densité optique mesurée D est fonction de la pression totale P_T du mélange binaire considéré. Dans ces conditions on montre que dans le cas des faibles concentrations, on obtient la loi :

$$c = A \frac{D^2}{P_T^2}$$

où A est une constante, et P_T est la pression totale.

Dans le cas d'une structure de raies qui ne chevauchent pas, la théorie de l'absorption par une raie de Lorentz conduit à la relation de Ladenburg et Reiche ; en première approximation, on peut considérer que les absorptions par plusieurs raies sont additives. La loi globale est analogue à celle donnée par une raie isolée ; la résolution nécessaire est faible, l'utilisation de filtres interférentiels est commode.

Dans les cas plus complexes, on peut essayer d'utiliser le modèle d'Elsasser [1-1] ; [1-2] pour se faire une idée de la forme que prend la loi d'absorption.

2/ Les bandes fondamentales des molécules lourdes sont observées dans l'infrarouge moyen et l'expérience montre que pour des pressions P de gaz étranger ajouté, supérieures à 100 Torr, la densité optique devient indépendante de P, le gaz absorbant est pris à la pression partielle p. La concentration suit alors la loi :

$$c = \frac{kD}{P_T}$$

k est une constante et P_T la pression totale.

Nous avons donc étudié trois types d'appareils :

a) Dans le proche infrarouge, un analyseur de raie utilise un monochromateur à réseau comme générateur d'information. Un calculateur construit avec deux servomécanismes diviseurs assure de façon continue le calcul de la relation $c = AD^2/P_T^2$

b) Dans le cas d'une structure de raies, le monochromateur est remplacé par un montage à filtres interférentiels.

c) L'utilisation des bandes fondamentales des molécules SiF_4, SF_6, UF_6, conduit à travailler dans l'infrarouge moyen. Un monochromateur à réseau avec une optique d'entrée à miroirs a été mis au point. Le calculateur est modifié pour obtenir un temps de réponse plus court, mais la méthode reste analogue à la précédente.

En régle générale, pour rendre la mesure aussi indépendante que possible de l'état des fenêtres de la cuve, nous avons adopté le montage en simple faisceau et le principe du rapport des transmissions à deux longueurs d'ondes différentes.

Ce principe implique le contrôle strict de l'atmosphère interne de l'appareil, lorsque l'on travaille dans la zone d'absorption de la vapeur d'eau ou du gaz carbonique.

CHAPITRE I

ÉTAT ACTUEL DE L'ANALYSE DES GAZ PRINCIPE D'UN NOUVEAU TYPE D'ANALYSEUR EN CONTINU PAR ABSORPTION INFRAROUGE

I.1. ETAT ACTUEL DE LA TECHNIQUE [1.9.] ; [1.10]

K.F. LUFT [1.3], W.G. FASTIE et A.H. PFUND [1.4] ont décrit et mis au point des analyseurs non dispersifs à double faisceau par filtrage positif, utilisables avec des gaz absorbants non corrosifs. E.W. ROUIR [1.5] et J. LECOMTE [1.6], ont fait une analyse critique du fonctionnement de ces appareils.

J.A. HARRISON et al [1.7], D.W. HILL et T. POWELL [1.8] ont décrit des analyseurs sélectifs équipés de filtres interférentiels à bande étroite utilisables dans le proche infrarouge.

La compagnie PERKIN-ELMER, a commercialisé un analyseur à prisme et à simple faisceau.

Cependant aucun de ces appareils ne donne directement la concentration du mélange analysé.

I.2. PROBLEME PARTICULIER DE L'ANALYSE DES GAZ CORROSIFS

L'analyse en continu des gaz corrosifs, pose de façon particulièrement délicate le problème de la stabilité du facteur de transmission des fenêtres de la cuve de mesure. Il n'est pas possible d'utiliser la méthode du double faisceau, qui fait intervenir une cuve de mesure et une cuve de référence, car le facteur de transmission de la cuve de mesure est variable dans le temps, par suite de l'action du flux gazeux analysé ; le facteur de transmission de la cuve de référence à cause des dépôts de poussières, également n'est pas stable.

Seule la méthode du simple faisceau est utilisable. Si le gaz à analyser a un spectre en dehors des bandes d'absorption de la vapeur d'eau ou du CO_2, on peut travailler dans l'atmosphère ambiante, sinon il faut placer l'appareil sous vide ou sous atmosphère purgée de la vapeur d'eau et du CO_2.

I.2.1. Recherche et choix du système convenable

L'analyse en continu des gaz fluorés : HF, UF_6 a été posée à l'occasion de l'étude du procédé de séparation isotopique de ^{235}U par diffusion gazeuse.

Pour arriver à une solution satisfaisante, il faut considérer deux points principaux, ce sont :

- le choix des fenêtres de cuve
- le choix du système de mesure

a) Choix du matériau, constitutif des fenêtres utilisées, pour les cuves de mesure

L'expérience montre que selon le domaine de longueur d'onde envisagé, on peut utiliser :

- le saphir (0,5 à 5 μ)
- la fluorine (0,5 à 9 μ)
- le chlorure d'argent (0,5 à 22 μ), protégé contre le rayonnement U.V.

Ces matériaux, après polissage optique des faces, ont une résistance suffisante à l'agressivité chimique, pour que le facteur de transmission ne tende pas rapidement vers zéro. D'autre part les absorptions sélectives permanentes, sous forme de couches minces en surface, sont rares.

b) Choix du système de mesure

Malgré le choix de ces matériaux, l'état de surface des fenêtres n'est pas suffisamment stable dans le temps.

Nous caractériserons cet état par un coefficient de transmission $\tau_\lambda = f(\lambda, t, \text{coordonnées})$, λ désignant la longueur d'onde et t le temps.

Les systèmes d'analyse à double faisceau ne sont pas convenables, en effet ces appareils fonctionnent, soit en effectuant la différence des énergies :

$\tau_{o\lambda} I_{o\lambda} \Delta \lambda$ transmise sur la voie de référence

et $\tau_\lambda I_\lambda \Delta \lambda$ transmise sur la voie de mesure

soit en effectuant le rapport de ces énergies.

Dans le premier cas, le signal de mesure est de la forme

$$v_s = K(\tau_{o\lambda} I_{o\lambda} - \tau_\lambda I_\lambda) \Delta \lambda = K \tau_{o\lambda} (I_{o\lambda} - \frac{\tau_\lambda}{\tau_{o\lambda}} I_\lambda) \Delta\lambda$$

dans le deuxième cas

$$v = K \frac{\tau_{o\lambda} I_{o\lambda}}{\tau_\lambda I_\lambda}$$

le signal de mesure est donc une fonction du rapport $\tau_{o\lambda}/\tau_\lambda$ qui est variable dans le temps, surtout parce que $\tau_{o\lambda}$ et τ_λ n'appartiennent pas à la même cuve.

Dans le cas d'un appareil à simple faisceau, qui opère par différence, le signal de mesure est

$$v_s = K(\tau_{\lambda_o} I_{o\lambda_o} - \tau_\lambda I_\lambda) \Delta \lambda$$

si l'on prend λ_o peu différent de λ, dans une zone où il n'y a pas d'absorption permanente par les fenêtres de la cuve on a :

$$\tau_{\lambda_o} = \tau_\lambda = \tau_o$$

ce qui permet d'espérer, qu'il n'y aura pas de dérive sur un temps très long.

On peut donc écrire :

$$v_s = K \tau_o (I_{o\lambda_o} - I_1) \Delta \lambda$$

et si l'on a un servomécanisme à grand gain, à l'équilibre v_s tend vers zéro, et l'indication de l'appareil sera largement indépendante de τ_o. Cependant par ce procédé il est difficile d'avoir accès à la densité optique, c'est cette constatation qui nous conduit à prendre en considération le système diviseur. En effet par un artifice électrique, on peut calculer le rapport

$$T = \frac{\tau_\lambda}{\tau_{\lambda o}} \cdot \frac{I_\lambda}{I_{o\lambda_o}} \equiv \frac{I}{I_o}$$

cette opération élimine les coefficients de transmission car $\tau_\lambda / \tau_{\lambda_o} \equiv 1$.

Il est possible, comme nous le verrons au § I. 2. 2. e, de calculer la densité optique de façon continue.

C'est sur ce principe que nous avons étudié un analyseur de raie et ensuite un analyseur de bande.

1.2.2. Principe général d'un analyseur en continu - Analyseur de raie

Une source à incandescence, envoie un faisceau lumineux à travers une cuve, par l'intermédiaire d'un système optique qui forme l'image de la source, sur la fente d'entrée d'un monochromateur à réseau. Le faisceau est découpé par un modulateur mécanique.

Nous allons supposer que l'énergie qui sort du monochromateur, excite un récepteur photoélectrique, celui-ci donne un signal électrique ; ce dernier est amplifié, rectifié et enregistré. Nous disposons ainsi d'un spectrophotomètre, et nous allons examiner le processus d'enregistrement d'une raie d'absorption, ce qui nous permettra ensuite de retenir les seules opérations nécessaires à une analyse continue automatique.

En anticipant sur le § II.1.2., nous dirons que pour une raie de Lorentz, le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_o \Delta \nu_L^2}{(\nu - \nu_o)^2 + \Delta \nu_L^2}$$

$2 \Delta \nu_L$ est la largeur spectrale à mi-hauteur, et $\nu = 1/\lambda$

La loi de Lambert s'exprime par la relation

$$J_{(\nu)} = J_{o(\nu)} \cdot e^{-\alpha(\nu) l}$$

lorsqu'on éclaire la cuve, avec une lumière monochromatique $J_{o\nu}$ à la fréquence ν, J_ν est l'intensité transmise et l la longueur de la cuve.

La fonction $J_{(\nu)}$, donne le profil (1) de la figure I.1. D'autre part en première approximation, la fonction d'appareil ou fonction de distribution spectrale transmise, est une fonction triangle (§ II.I.6c), de largeur $\delta\nu$ à mi-hauteur ; $\delta\nu$ est l'élément spectral résolu. Nous supposerons que l'intensité lumineuse est constante, dans l'intervalle spectral considéré.

Pour enregistrer la raie, la fonction d'appareil est déplacée par rotation du réseau, vers les fréquences croissantes par exemple. Cette fonction triangle est de la forme :

$$A(\nu - \nu_i) = f\,[(\nu - \nu_i),\ \delta\nu]$$

lorsqu'elle est centrée sur ν_2, l'énergie transmise est maximum et l'on a :

$$I_{o\nu_2} = \int_{\nu_2 - \delta\nu}^{\nu_2 + \delta\nu} J_{o(\nu)} \cdot f[(\nu - \nu_2),\ \delta\nu]\,d\nu \equiv \overline{AB}$$

c'est une convolution, que nous examinerons en détail au § II.I.6.c. Il en est de même en ν'_2 ; en ν_1 il y a absorption par la raie et l'énergie transmise s'écrit :

$$I_{\nu_1} = \int_{\nu_1 - \delta\nu}^{\nu_1 + \delta\nu} J_{o(\nu)} \cdot e^{-\alpha_\nu l} \cdot f[(\nu - \nu_1),\ \delta\nu]\,d\nu \equiv \overline{CD}$$

Lorsque l'appareil est réglé sur ν_o, l'absorption est maximum et l'énergie transmise minimum

$$I_{\nu_o} = I = \int_{\nu_o - \delta\nu}^{\nu_o + \delta\nu} J_{o(\nu)} \cdot e^{-\alpha_\nu l} \cdot f[(\nu - \nu_o),\ \delta\nu]\,d\nu \equiv \overline{EM}$$

Ainsi point par point, on peut déterminer le profil, figure 1.2, de la raie enregistrée LDMN ; le calcul du rapport

$$\frac{I_o}{I} = \frac{\overline{AB}}{\overline{EM}}$$

permet de connaître la densité D, à l'aide d'une table de logarithmes.

Rigoureusement, les seules positions intéressantes de la fonction d'appareil, sont celles qui donnent le rapport I_o/I ; cependant, en général, l'énergie n'est pas constante, il faut alors considérer la position symétrique ν'_2 de ν_2 telle que

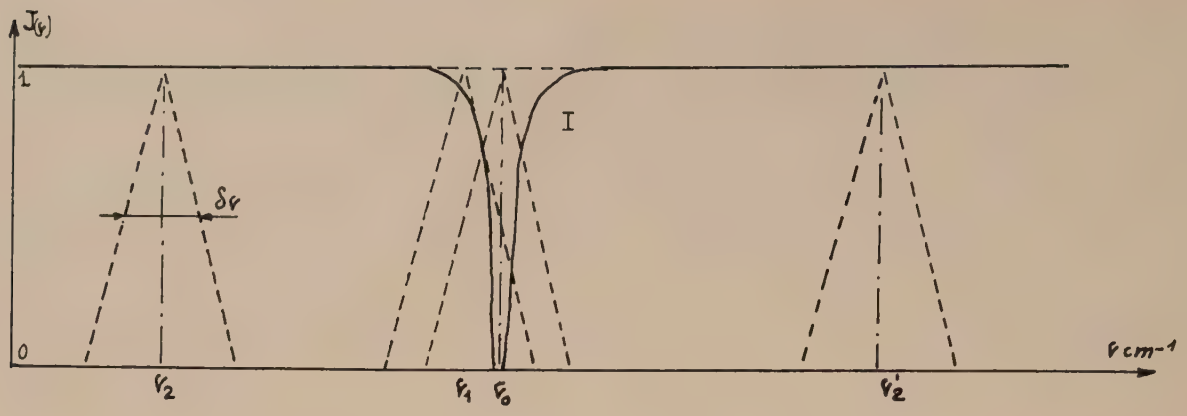


Figure 1-1

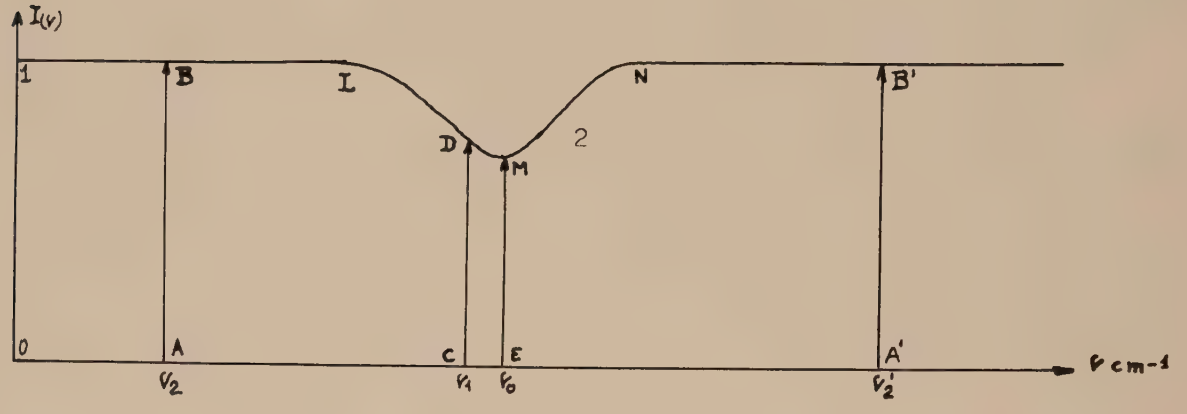


Figure 1-2

Figure 1-3

$$\frac{I'_o + I''_o}{2} = I_o$$

I_o est la valeur mesurée, lorsqu'il n'y a pas d'absorption.

Cet exposé, nous montre qu'il faut explorer le spectre en trois points, pour réaliser une analyse automatique.

a) Exploration figure 1.3

Une came à quatre secteurs, entraînée par un moteur synchrone, permet d'effectuer l'exploration d'une raie, par séquences alternées, en faisant tourner le réseau d'un angle convenable.

Pendant un temps θ ($\simeq$ 0,4 s), la came positionne le réseau, de telle façon que la fonction d'appareil soit centrée sur la fréquence ν_o coïncidant avec le centre de la raie d'absorption, ensuite très rapidement la position passe sur $\nu_o - \Delta\nu$ et y reste pendant le temps θ ; le mouvement étant nécessairement cyclique, elle revient sur ν_o pendant un temps θ, puis passe à nouveau rapidement sur la position $\nu_o + \Delta\nu$ pour un temps θ, le cycle se poursuit ensuite indéfiniment...

Dans la position ν_o, nous désignerons par $\tau_{\nu_o} I$ l'intensité reçue par le récepteur, l'intensité transmise sur la position ν_2 est $\tau_{\nu_o-\Delta\nu}\, I'_o$ et $\tau_{\nu_o+\Delta\nu}\, I''_o$ sur ν'_2 ; τ_{ν_o}, $\tau_{\nu_o-\Delta\nu}$, $\tau_{\nu_o+\Delta\nu}$ désignent les facteurs de transmission de la cuve, pour les fréquences ν_o, $\nu_o - \Delta\nu$, $\nu_o + \Delta\nu$ et dans un intervalle $\delta\nu$. L'expérience montre que les τ sont proportionnels, parce qu'ils appartiennent aux mêmes surfaces optiques.

b) Séparation des signaux

Pour séparer les signaux I'_o, I, I''_o, un disque, percé de fentes correspondant aux secteurs de la came (deux fentes par secteur), est calé sur l'axe de la came. Il y a donc deux fentes pour I'_o et 2 pour I''_o, distribuées sur un diamètre du disque et 4 fentes pour I distribuées sur un autre diamètre, de façon qu'il n'y ait pas de coïncidences possibles, entre la série de fentes I'_o et I''_o et la série I.

Au dessous du disque à fentes sont montées deux lampes (fig. 1.5) à incandescence de petites dimensions, l'une sur le diamètre correspondant à I'_o et I''_o, l'autre sur le diamètre correspondant à I ; elles peuvent éclairer les fentes à travers une ouverture. De l'autre côté du disque et en vis-à-vis de chaque lampe est montée une photodiode.

Lorsque le disque tourne et qu'une fente vient en coïncidence avec un système lampe-diode, il y a un éclair lumineux qui est transformé en top électrique. On dispose ainsi de la séquence de tops correspondant à la voie I, figure 1.4.e, et la séquence correspondant à la voie I_o, figure 1.4.b.

c) Modulation

Le faisceau lumineux est modulé à la fréquence de 500 Hz dans le cas d'un photodétecteur au PbS, ou à 10 Hz dans le cas d'une thermopile.

Cette modulation est effectuée à proximité de la fente d'entrée, de façon que la largeur du faisceau soit faible devant la largeur des ouvertures du disque modulateur. La forme du signal résulte du produit de convolution d'une fonction rectangle large, par une fonction rectangle étroite, ce qui donne une onde de modulation légèrement trapézoïdale.

Le modulateur est placé à l'entrée du monochromateur, comme il est d'usage courant en infrarouge, de façon à ne moduler que le flux entrant. Les émissions parasites, dues aux parties chaudes internes du monochromateur, n'influencent pas le détecteur.

Le disque modulateur, donne également un signal de référence, à partir d'une lampe à incandescence auxiliaire et d'une photodiode placées de part et d'autre du disque modulateur. C'est le signal qui donne la tension de référence du détecteur synchrone.

d) Utilisation des signaux électriques

La cellule photoélectrique de mesure donne un signal alternatif, modulé en amplitude par l'exploration d'une raie. Après amplification, on observe le signal sous la forme indiquée par la figure 1.4a.

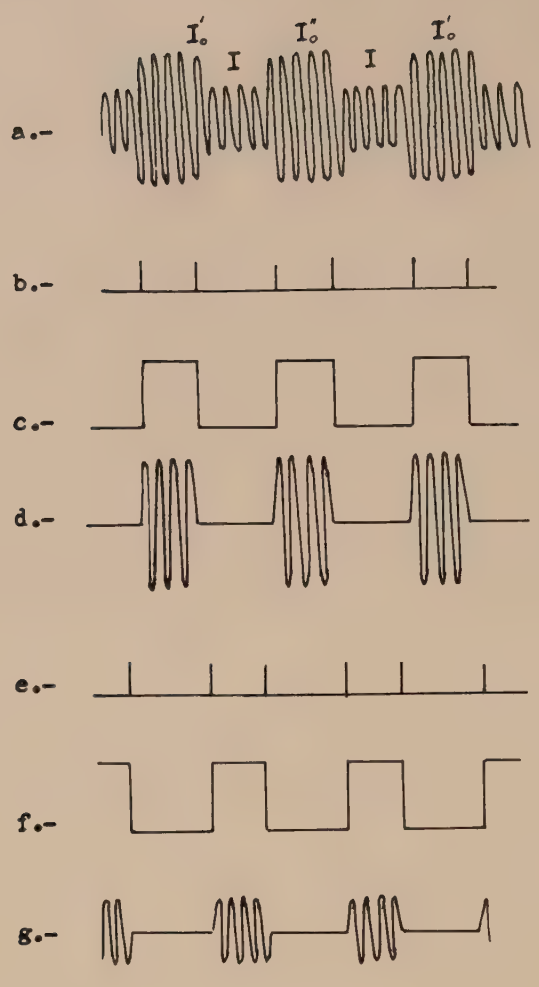


Figure 1-4

Les tops électriques issus des photodiodes qui repèrent la position de la came, excitent séparément deux bascules bistables ; l'une correspond à I, et permet d'ouvrir la voie de mesure I, l'autre permet d'ouvrir la voie I_o. La bascule correspondant à la voie I_o, donne le train d'ondes rectangulaires de la figure 1.4c. La bascule correspondant à la voie I, donne le train d'ondes de la figure 1.4f.

Ces trains d'ondes commandent deux portes, l'une I_o par exemple, est ouverte lorsque la came est sur la position I'_o, tandis que l'autre correspondant à I est fermée et vice versa.

La porte I_o est placée à l'entrée d'un amplificateur, terminé par un détecteur de phase et un filtre ; on dispose ainsi d'une tension V_o proportionnelle à τI_o :

$$V_o \equiv \tau'_{\nu_o} I_o = \frac{\tau_{\nu_o - \Delta\nu} I'_o + \tau_{\nu_o + \Delta\nu} I''_o}{2}$$

De même la porte I est placée à l'entrée d'un amplificateur détecteur identique, qui donne une tension V proportionnelle à $\tau_{\nu_o} I$

e) Calculateur analogique

Les deux tensions V_o et V, sont introduites dans un servomécanisme diviseur qui effectue le rapport

$$\frac{V_o}{V} \equiv \frac{\tau'_{\nu_o}}{\tau_{\nu_o}} \cdot \frac{I_o}{I}$$

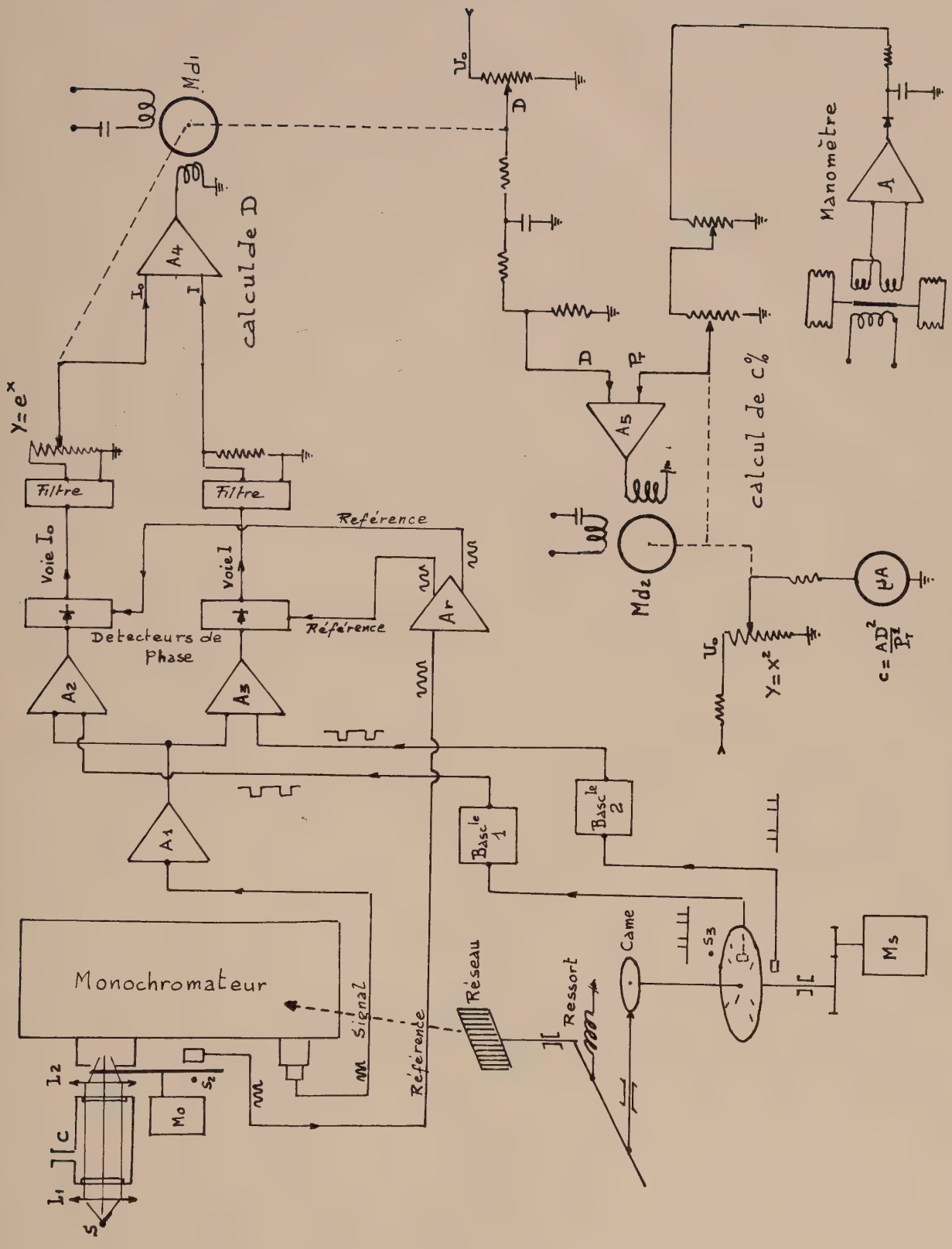

Md1
A4
I0
I
calcul de D
Y=e^x
Filtre
Filtre
Référence
Voie I0
Voie I
Détecteurs de Phase
Référence
Ar
A2
A3
A1
Monochromateur
Signal
Référence
Réseau
Ressort
Came
Basc le 1
Basc le 2
S3
Ms
I2
C
I1
S
S2
M0
U0
A
P
Pr
A5
Md2
calcul de C%
Manomètre
A
μA
Y=x²
c= AD²/Pr²

Figure 1-5

et comme $\tau_{\nu_o-\Delta\nu} = \tau'_{\nu_o} = \tau_{\nu_o+\Delta\nu} = \tau_{\nu_o}$

$$\frac{V_o}{V} = \frac{I_o}{I}$$

L'influence des fenêtres de la cuve est éliminée. Cette méthode a aussi l'avantage de supprimer l'influence des variations lentes de la source et de toutes les autres parties communes.

Les seules sources de variations possibles, se trouvent dans les amplificateurs de voies, elles sont éliminées de façon convenable par un taux de contre-réaction appropriée, ou par la méthode décrite au § IV.1 concernant l'analyse de bande.

Si le potentiomètre du servomécanisme diviseur est un potentiomètre fonctionnel $Y = e^x$, on extrait la densité optique D, comme il sera précisé au § III.1.3.1.

Dans le cas de l'analyse de raie, nous montrerons que la concentration s'exprime sous la forme

$$C = A\frac{D^2}{P_T^2}$$

P_T désigne la pression totale du mélange gazeux

A est une constante.

Cette relation peut être calculée par un servomécanisme diviseur, équipé par un potentiomètre fonctionnel $Y = X^2$. Dans le cas d'une analyse de bande de certaines molécules suffisamment lourdes telles SF_6, SiF_4 ou UF_6, l'expérience montre que la concentration est donnée par la relation : $c = KD/P_T$. On utilise alors un potentomètre fonctionnel $Y = X$.

La figure 1.5, montre le schéma de principe.

Le chapitre II, sera consacré au rappel des notions nécessaires pour établir les lois de calcul utilisées.

L'analyseur de raie sera décrit au chapitre III ; l'analyseur de bande au chapitre IV.

CHAPITRE II

PRINCIPES DE SPECTROMÉTRIE PAR ABSORPTION INFRAROUGE UTILISÉS EN ANALYSE QUANTITATIVE DES MÉLANGES GAZEUX

II. I. Etude d'une raie d'absorption dans l'infrarouge

La molécule d'acide fluorhydrique (HF), est une molécule diatomique hétéronucléaire. En phase gazeuse, sous faible pression on peut observer un spectre de vibration-rotation composé de raies nettement séparées, réparties dans les branches P et R.

II. I. 1. Loi d'absorption de LAMBERT-BEER

En absorption, la loi de LAMBERT-BEER établit une relation entre l'intensité $J_{o(\nu)}$ du rayonnement monochromatique incident et l'intensité transmise $J_{(\nu)}$ après la traversée d'une couche de longueur l. LAMBERT a fait l'hypothèse que chaque couche infiniment mince dl, absorbe une quantité de rayonnement monochromatique proportionnelle à l'épaisseur de la couche et à l'intensité qui la traverse :

$$dJ_{(\nu)} = - \alpha_{(\nu)} J_{(\nu)} \, dl$$

BEER a admis que chaque molécule absorbe indépendamment des autres. En analyse quantitative, il faut de plus qu'il n'y ait pas des associations moléculaires.

Après intégration par rapport à la longueur l, la loi s'exprime sous la forme :

$$J_{(\nu)} = J_{o(\nu)} \; e^{-\alpha_{(\nu)} l}$$

Le coefficient d'absorption $\alpha_{(\nu)}$ ainsi défini, caractérise la raie considérée à la fréquence ν.

II. I. 2. Coefficient d'absorption et profil de raie

Le coefficient d'absorption d'un gaz, dépend des conditions physiques auxquelles il est soumis. Aux très faibles pressions l'effet Doppler est prépondérant, et le coefficient d'absorption a une forme de Gauss.

$$\alpha_{(\nu)_D} = \frac{S}{\Delta\nu_D} \cdot \frac{Ln2}{\pi} \; e^{-(Ln2)\left(\frac{\nu-\nu_o}{\Delta\nu_D}\right)^2}$$

ν_o exprimé en cm^{-1} détermine le centre de la raie

$2 \times \Delta\nu_D$ est la largeur à mi-hauteur, on montre que [2-2] :

$$\Delta\nu_D = 3{,}58 \; . \; 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \; . \; \nu_o$$

T est la température absolue, M la masse moléculaire,

$S = \int_0^\infty \alpha_{(\nu)} \, d\nu$ est le coefficient d'absorption intégré.

Aux pressions plus élevées, l'effet des chocs moléculaires devient prépondérant, le coefficient d'absorption prend en première approximation la forme de Lorentz :

$$\alpha_{(\nu)L} = \frac{S}{\pi} \cdot \frac{\Delta\nu_L}{(\nu - \nu_o)^2 + \Delta\nu_L^2}$$

$\Delta\nu_L$ est la demi-largeur à mi-hauteur et $S = \int_o^\infty \alpha_{(\nu)}\, d\nu$

Le cas intermédiaire entre les deux précédents est décrit par le profil de VOIGT [2-3], qui résulte du produit de convolution d'une fonction de GAUSS, par une fonction de LORENTZ, il s'exprime sous la forme :

$$\alpha_{(\nu)\nu} = \frac{k_o a'}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{y^2}\, dy}{a'^2 - (\xi - y)^2}$$

$$\text{Avec } k_o = \frac{S}{\Delta\nu_L} \frac{Ln2}{\pi} \quad ; \quad a' = \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D} \sqrt{Ln2} \quad ; \quad y = \frac{\delta}{\Delta\nu_D} \sqrt{Ln2}$$

$$\xi = \frac{\nu - \nu_o}{\Delta\nu_o} \sqrt{Ln2}$$

δ est la variable courante, considérée à partir de ν_o.

L'intégrale peut être calculée par développement en série. Pour les grandes valeurs de a', on trouve des tables qui donnent la valeur de $\alpha_{(\nu)}/k_o$, en fonction de ξ pour diverses valeurs de a' [2-4].

Dans le cas des faibles valeurs de a', D.G. KENDAL [2-5] a proposé le développement suivant :

$$\frac{\alpha_{(\nu)}}{k_o} = e^{\xi^2} - \frac{2a'}{\pi} [1 - 2\,\xi\, F(\xi)] + a'^2 (1 - 2\,\xi^2)\, e^{-\xi^2} + \frac{2a'^3}{\sqrt{\pi}} \frac{2}{3} (1 - \xi^2) \ldots$$

avec $F(\xi) = e^{-\xi^2} \int_o^\infty e^{y^2}\, dy$

D'après ce développement, D.L. HARRIS [2-6], a calculé des tables des valeurs de $\alpha_{(\nu)}/k_o$ reproduites par S.S. PENNER [2-7].

Pour des pressions du gaz inférieures à la pression atmosphérique, le coefficient d'absorption intégré S est proportionnel au nombre de molécules participant à la transition correspondant à la raie considérée : S est donc proportionnel à la pression p et on écrit :

$$S = sp$$

s = S/p représente l'intensité de la raie d'absorption et s'exprime en fonction des constantes moléculaires et du moment dipolaire de transition [2-8].

II. I. 3. Elargissement des raies par l'effet des collisions

La théorie de l'élargissement des raies, par les collisions entre les molécules d'un gaz, a été étudiée par LORENTZ [2-9], J.H VAN VLECK et V. WEISSKOPF [2-10] et R.J BREENE [2-11]

Au voisinage du centre d'une raie et pour des mesures éffectuées à des pressions inférieures à 1000 Torr, le coefficient d'absorption $\alpha_{(\nu)}$ s'écrit sous la forme de Lorentz.

Des mesures effectuées sur l'acide chlorhydrique par W.S BENEDICT et al [2-12], il résulte qu'à une distance supérieure à 1,5 cm^{-1} du centre, l'exposant du terme $(\nu - \nu_o)$ doit être remplacé par 1,8 ; A.H. NIELSEN & al [2-13], indiquent un résultat analogue pour l'acide fluorhydrique. Les écarts à la loi de Lorentz ne sont donc observés qu'à des distances assez importantes du centre : la fonction de Lorentz reste une bonne approximation.

La demi-largeur à mi-hauteur $\Delta\nu_L$ est en première approximation proportionnelle à la fréquence des chocs moléculaires [2-14] qui interrompent le processus d'absorption : donc $\Delta\nu_L$ est proportionnelle à la pression

$$\Delta\nu_L = ap$$

Dans le cas d'un mélange gazeux binaire, pris sous la pression totale $P_T = P + p$, en première approximation, on a un élargissement supplémentaire proportionnel à la pression P du gaz porteur [2-15] :

$$\Delta\nu_L = ap + bP$$

II. I. 4. Etude de la raie R_2 de l'acide fluorhydrique

a) Paramètres caractéristiques

D'après R.M. TALLEY et al [2-16] et A.H. NIELSEN [2-17], les raies R_1, R_2, R_3, de l'acide fluorhydrique se trouvent aux nombres d'ondes suivants :

Raie	R_1	R_2	R_3
ν_o^{cm-1}	4038,96	4075,39	4109,95
$\lambda_{R_i(\mu)}$	2,4758	2,4537	2,4330

Les mesures de D.F. SMITH [2-15] et de A.H. NIELSEN [2-18] donnent pour la raie R_2 une valeur moyenne :

$$a = \frac{\Delta\nu_L}{p} = 7.10^{-4}\ cm^{-1}\ Torr^{-1}$$

D'autre part, on peut écrire le coefficient d'absorption sous la forme :

$$\alpha_{(\nu)} = \alpha_o \frac{\Delta\nu_L^2}{(\nu - \nu_o)^2 + \Delta\nu_L^2}$$

où $\alpha_o = S/\pi\Delta\nu_L$ est la valeur de $\alpha_{(\nu)}$ pour $\nu = \nu_o$; $\alpha_o = s/\pi a$

Pour la raie R_2, $\alpha_o = 25\ cm^{-1}$, donc $s = 55.10^{-3}\ cm^{-2}\ Torr^{-1}$

A la température T = 310° K, la demi-largeur Doppler vaut :

$$\Delta\nu_D = 5,75.10^{-3}\ cm^{-1}$$

b) Influence du trajet optique l

Le gaz absorbant étudié est contenu, sous la pression p, dans une cuve de longueur l. Le profil qui pourrait être observé (profil apparent) avec un spectromètre de résolution infiniment grande est donné par :

$$J_{(\nu)} = J_{o(\nu)}\ e^{-\alpha_\nu l}$$

qui résulte de l'intégration de l'énergie par rapport à l, (§ II. I. 1)

Pour une pression p = 1 Torr d'acide fluorhydrique, et une cuve de longueur l = 50 cm, la figure 2.1 montre le profil obtenu en considérant $\alpha_{(\nu)}$ sous la forme de Lorentz, avec $a = 7.10^{-4}\ cm^{-1}\ Torr^{-1}$ et $\alpha_o = 25\ cm^{-1}$; nous remarquons que $\Delta\nu_D = 8,2\ \Delta\nu_L$ et nous reprenons les calculs en considérant que $\alpha_{(\nu)}$ est une fonction de VOIGT, ce qui nous permet de constater une faible différence par comparaison aux résultats précédents. Cela est dû au fait que l'absorption Doppler qui décroît exponentiellement, se fait au centre de la raie, dans une région où l'absorption est totale ; par contre loin du centre, le profil de Lorentz qui décroît en $1/\nu^2$ intervient davantage. A partir de p > 1 Torr, la fonction de Lorentz peut être utilisée sans erreur appréciable.

La largeur apparente $\Delta\nu_a$, à mi-hauteur lorsqu'il y a absorption totale au centre vaut :

$$\Delta\nu_a = 2\Delta\nu_L \sqrt{1,445\ \alpha_o\ l - 1}$$

Pour p = 1 Torr et l = 50 cm, $\Delta\nu_a = 2 \times 0,297\ cm^{-1}$

Lorsqu'on ajoute un gaz étranger à la pression partielle P, le coefficient d'absorption au centre devient :

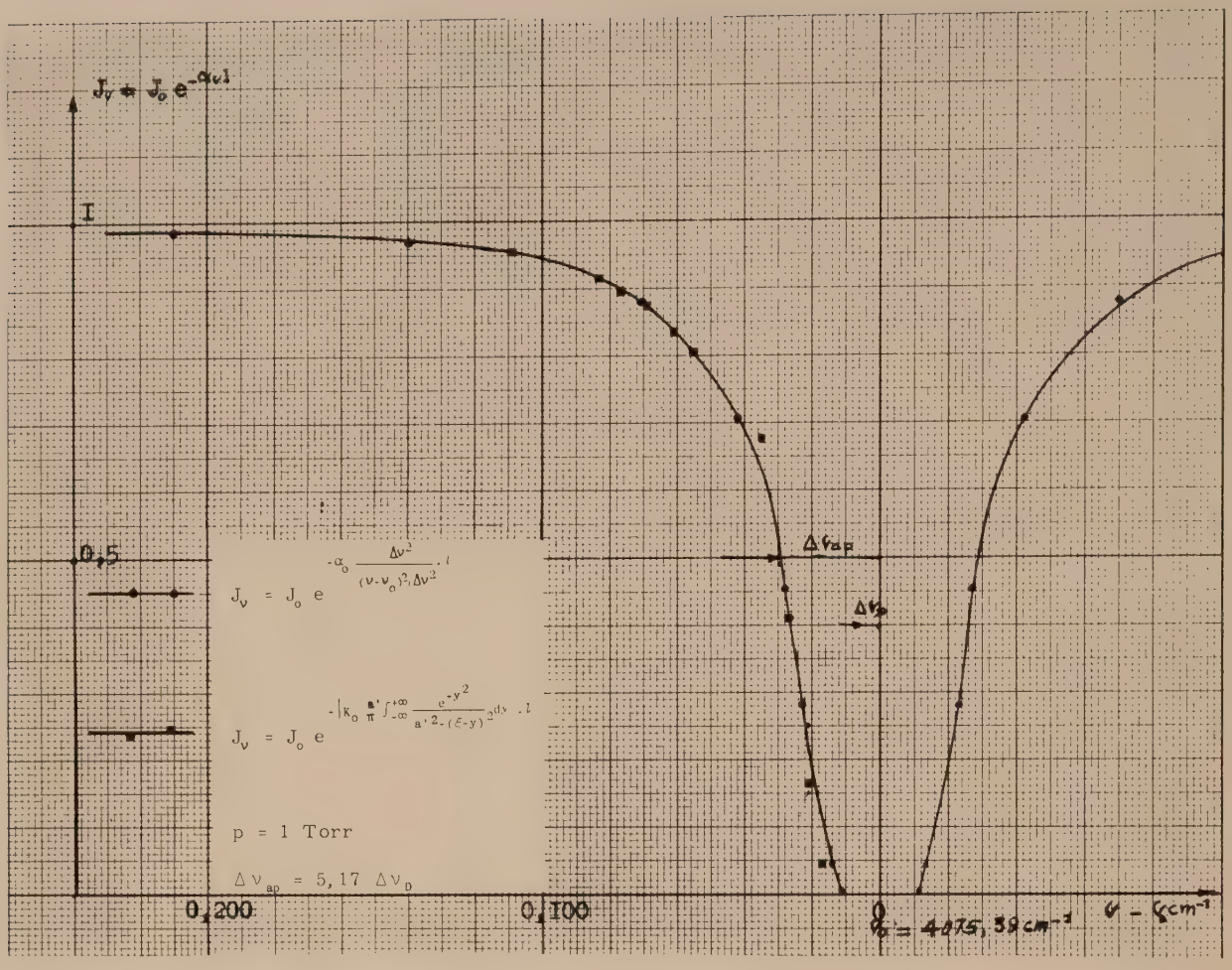


Figure 2-1

$$\alpha'_o = \frac{sp}{\pi(ap + bP)}$$

pour P suffisamment élevée (cas des faibles concentrations) on voit qu'il n'y a plus alors absorption totale au centre comme le montre la figure 2.5.

II. I. 5. Mesure de la densité optique lorsque la fonction d'appareil est positionnée au centre de la raie

a) Mesure de la transmission

Au § I. 2. 2, nous avons vu que le profil enregistré figure I. 2, résulte de la convolution de la fonction d'appareil par la fonction $J_{o(\nu)} e^{-\alpha(\nu) l}$. Lorsque le monochromateur est réglé sur la valeur $\nu_i = \nu_o$, l'énergie transmise $I_{(\nu_o)}$ est de la forme :

$$I_{(\nu_o)} = \int_{\nu_o-\delta\nu}^{\nu_o+\delta\nu} J_{o(\nu)}\ e^{-\alpha(\nu)l} f((\nu - \nu_o),\ \delta\nu) d\nu$$

$J_{o(\nu)}$ est supposé constant, dans l'intervalle spectral considéré

Avec le même réglage, s'il n'y avait pas de gaz absorbant dans la cuve, on aurait :

$$I_{o(\nu_o)} = \int_{\nu_o-\delta\nu}^{\nu_o+\delta\nu} J_{o(\nu)}\ f((\nu - \nu_o),\ \delta\nu) d\nu$$

Le facteur de transmission est alors donné par le rapport :

$$T_{(\nu_o)} = \frac{\int_{\nu_o-\delta\nu}^{\nu_o+\delta\nu} J_{o(\nu)}\ e^{-\alpha_{(\nu)}l}\ f((\nu-\nu_o),\ \delta\nu)d\nu}{\int_{\nu_o-\delta\nu}^{\nu_o+\delta\nu} J_{o(\nu)}\ f((\nu-\nu_o),\ \delta\nu)d\nu}$$

b) Valeur de la densité au centre de la raie

Dans l'hypothèse où l'énergie incidente est constante, dans l'intervalle spectral considéré ; D.M. DENNISON [2-18] et J.R. NIELSEN [2-19], ont calculé la valeur de la densité optique, dans le cas d'une fonction d'appareil gaussienne ou triangulaire.

Lorsque $\nu_i = \nu_o$ et pour des valeurs de $T_{(\nu_o)} > 0,3$, ces auteurs ont montré, en introduisant des approximations convenables que la densité optique $D = \log 1/T_{(\nu_o)}$, peut s'exprimer sous la forme

$$D = \frac{k\sqrt{S\Delta\nu_L l}}{\delta\nu}$$

k est une constante qui dépend de la forme de la fonction d'appareil, $\Delta\nu_L$ est la demi-largeur de Lorentz et $\delta\nu$ la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil, l la longueur de la cuve.

A l'aide de deux cuves identiques, nous avons vérifié que D est bien proportionnelle à la racine carrée de la longueur l de la cuve.

II. I. 6. Mesure de la concentration d'un mélange gazeux binaire

L'impureté est l'acide fluorhydrique :

a) Calcul de la formule $c = AD^2/P_T^2$

Lorsqu'on étudie le gaz pur, on obtient la densité

$$D_o = \frac{k\sqrt{sal.p}}{\delta\nu} = mp$$

en posant $m = \frac{k\sqrt{sal}}{\delta\nu}$, p est la pression partielle du gaz absorbant.

Dans le cas du mélange, il faut tenir compte de l'élargissement supplémentaire et :

$$D = \frac{k}{\delta\nu}.\ (sp(ap + bP)l)^{1/2} = \frac{k}{\delta\nu}\sqrt{sal}\ p(1 + r\frac{P}{p})^{1/2}$$

en posant $r = b/a$, P est la pression partielle du gaz porteur ; ou encore

$$D = mp\sqrt{1 + \frac{rP}{p}} = D_o\sqrt{1 + \frac{rP}{p}}$$

Si on se limite aux faibles concentrations,

$$\frac{rP}{p} \gg 1 \quad \text{ou} \quad c \ll r$$

on peut écrire en première approximation :

$$D^2 = m^2 rpP$$

et comme la pression partielle du gaz absorbant est très faible, on a $P \simeq P_T$, P_T étant la pression totale.

Donc finalement la concentration s'exprime par la formule :

$$c = \frac{1}{m^2 r}.\frac{D^2}{P_T^2} = A.\frac{D^2}{P_T^2}$$

avec $A = 1/m^2r$.

La constante m peut être mesurée, pour des pressions p du gaz absorbant pur, relativement élevées, sans difficultés comme il est dit au III. 2. 3. 1. g

b) Mesure de la constante r

Nous avons vérifié que pour diverses valeurs de p et de P, la valeur

$$r = \frac{p}{P}\left[\frac{D^2}{D_o^2} - 1\right]$$

est une constante, dans la limite de précision des mesures effectuées. On peut alors calculer b = ra. Le tableau suivant résume nos résultats pour les raies R_1 et R_2 de l'acide fluorhydrique :

gaz porteur	Raie R_1		Raie R_2	
	r	b cm^{-1} $Torr^{-1}$	r	b cm^{-1} $Torr^{-1}$
UF_6	0,171 ± 0,005	$1,20\ 10^{-4}$	0,180 ± 0,005	$1,26\ 10^{-4}$
N_2			0,125 ± 0,003	$0,87\ 10^{-4}$

c) Vérification graphique dans le cas d'une fonction d'appareil triangulaire : figure 2. 2

Lorsque la fonction d'appareil peut être, en première approximation, assimilée à un triangle (fentes larges), l'intégrale

$$I_{(\nu_o)} = \int_{\nu_o-\delta\nu}^{\nu_o+\delta\nu} J_{o(\nu)}\, e^{-\alpha\nu l}\, f((\nu - \nu_o),\ \delta\nu)d\nu$$

peut être évaluée par planimétrie. Pour cela il faut :

- tracer $J_{o(\nu)}\ e^{-\alpha\nu l}$, en faisant $J_{o(\nu)} = 1$, dans l'intervalle spectral occupé ; c'est une fonction symétrique, figure 2. 2. a ; une moitié seulement est représentée, (fonction paire).

- tracer le triangle représentant la fonction d'appareil : nous nous sommes fixés un pouvoir de résolution de 2040, donc $\delta\nu = 2$ cm, figure 2. 2. b.

- effectuer le produit de composition figure 2. 2. c ;

- planimétrer la surface S_a de la courbe c.

La surface du triangle est égale à $2S_i$; dans le système d'unités considéré, le rapport S_a/S_i donne la valeur de la transmission, d'où la densité optique :

$$D = \log \frac{S_i}{S_a}$$

Pour diverses valeurs de p, donc de $\Delta\nu_L$, nous avons obtenu des résultats illustrés par la figure 2. 3, qui montre que la loi $D_o = mp$ est bien vérifiée : la pente de cette droite donne la valeur :

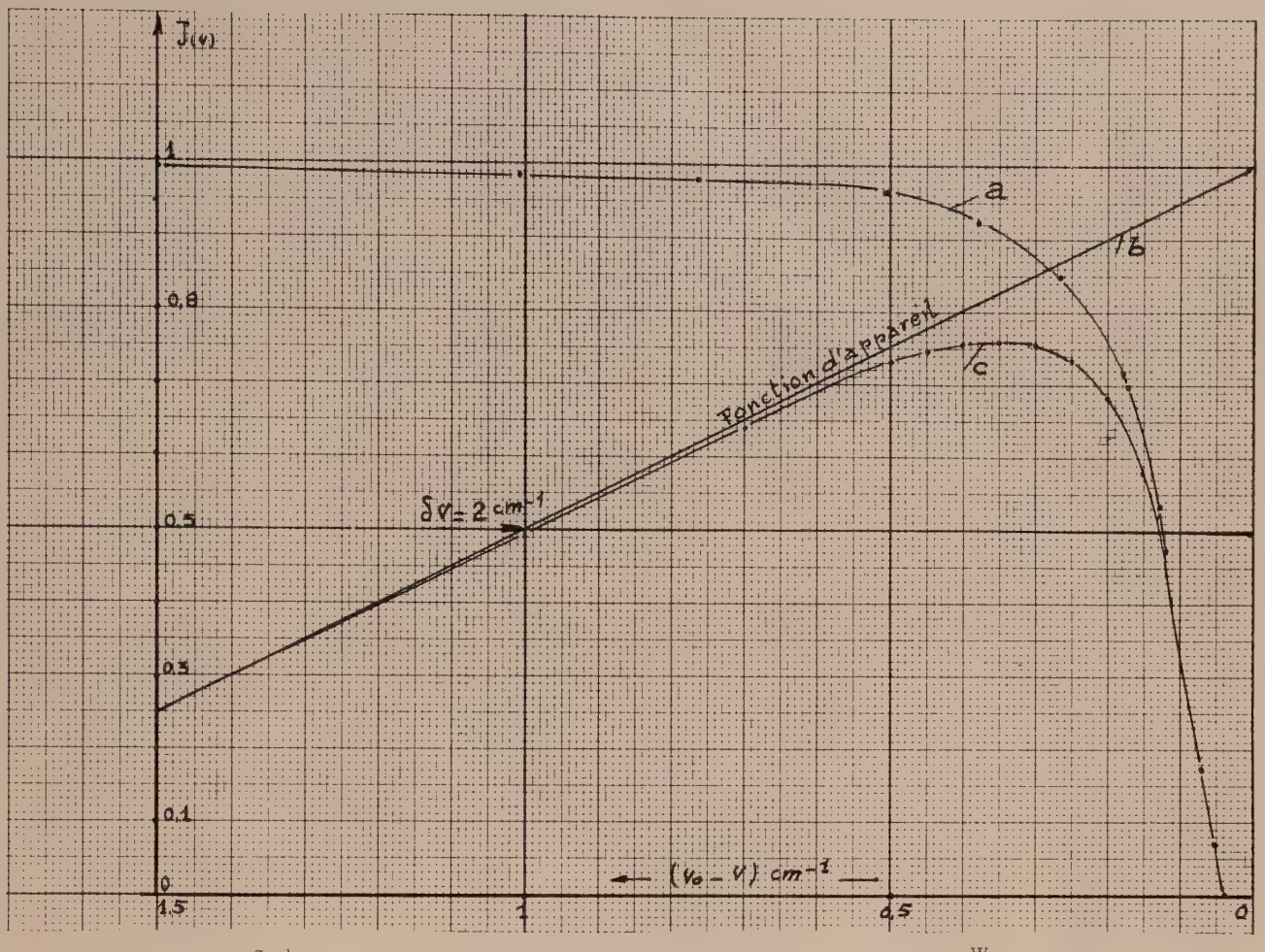
$$m = 18,50\ 10^{-3}\ Torr^{-1}$$

pour la raie R_2 avec $a = 7.10^{-4}\ cm^{-1}\ Torr^{-1}$

De même, pour diverses valeurs de p et $P_T = 200$ Torr, nous avons déterminé les valeurs de la densité optique D correspondante, avec une erreur $\Delta D \leqslant \pm 0,004$

Avec les valeurs r = 0,180, $m = 18.5\ 10^{-3}\ Torr^{-1}$ on a :

$$c\ \% = \frac{1}{m^2 r} \cdot \frac{D^2}{P_T^2} 100 = 40,60\ D^2$$



a. - $J_{(\nu)} = J_{o(\nu)}\ e^{-\alpha_{(\nu)} l}$
b. - $f((\nu - \nu_o),\ \delta\nu)$
c. - $J_{o(\nu)}\ e^{-\alpha_{(\nu)} l}\ f((\nu - \nu_o),\ \delta\nu)$

l = 50 cm
p = 0,5 Torr
P_T = 200 Torr
c = 0,25 %

Echelles : ordonnée $1^{mm} = k \frac{W}{cm^{-1}}$
abscisse $1^{mm} = n\ .\ cm^{-1}$
$I_o = S_i k n W \quad I = S_a k n W \quad D = \log I_o/I = \log S_t/S_a$

Figure 2-2

La fonction c % = 40,60 D^2 est tracée sur la figure 2.4. D'autre part, à chaque valeur de D calculée, correspond une valeur vraie c = p/P_T 100, nous avons porté ces points sur le graphique.

d) Limite de validité de la loi c = AD^2/P_T^2

- Du côté des fortes concentrations, nous trouvons que l'erreur reste faible pour c % < 2,50 ; c'est une limite plus favorable que celle donnée par la valeur obtenue à partir de

$$D_s = mp(1 + r\frac{P}{p})^{1/2}$$

En effet pour p = 5 Torr et P_T = 200 Torr, c = 2,50 %, on a alors D_s = 0,262, d'où c' = 2,78 % et $\Delta c'/c$ = 11 %.

Nous avons vérifié que la relation D = $(m^2 r\ p\ P)^{1/2}$ est acceptable avec une erreur $\Delta D/D < 2$ %, jusqu'à des concentrations c ⩽ 2,20 %, dans le cas d'un mélange azote acide fluorhydrique. Pour cela, on ajoute des pressions P croissantes d'azote, à une faible pression p, d'acide fluorhydrique ; la valeur D de la densité mesurée est portée en ordonnée et $\sqrt{P}$ en abscisse, on obtient ainsi un faisceau de droites de pente $\sqrt{m^2 r\ p}$, si c < 2,20 %.

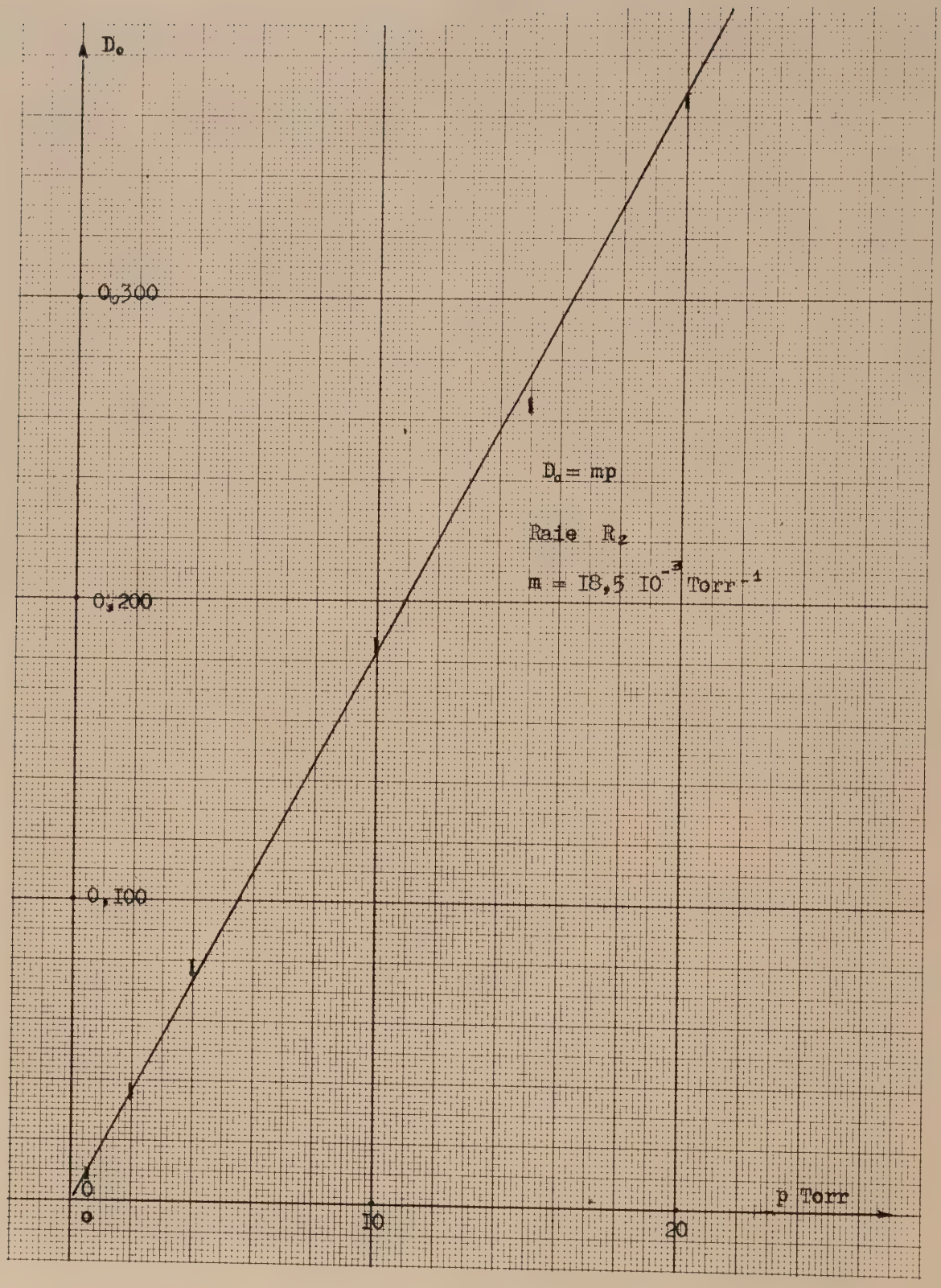


Figure 2-3

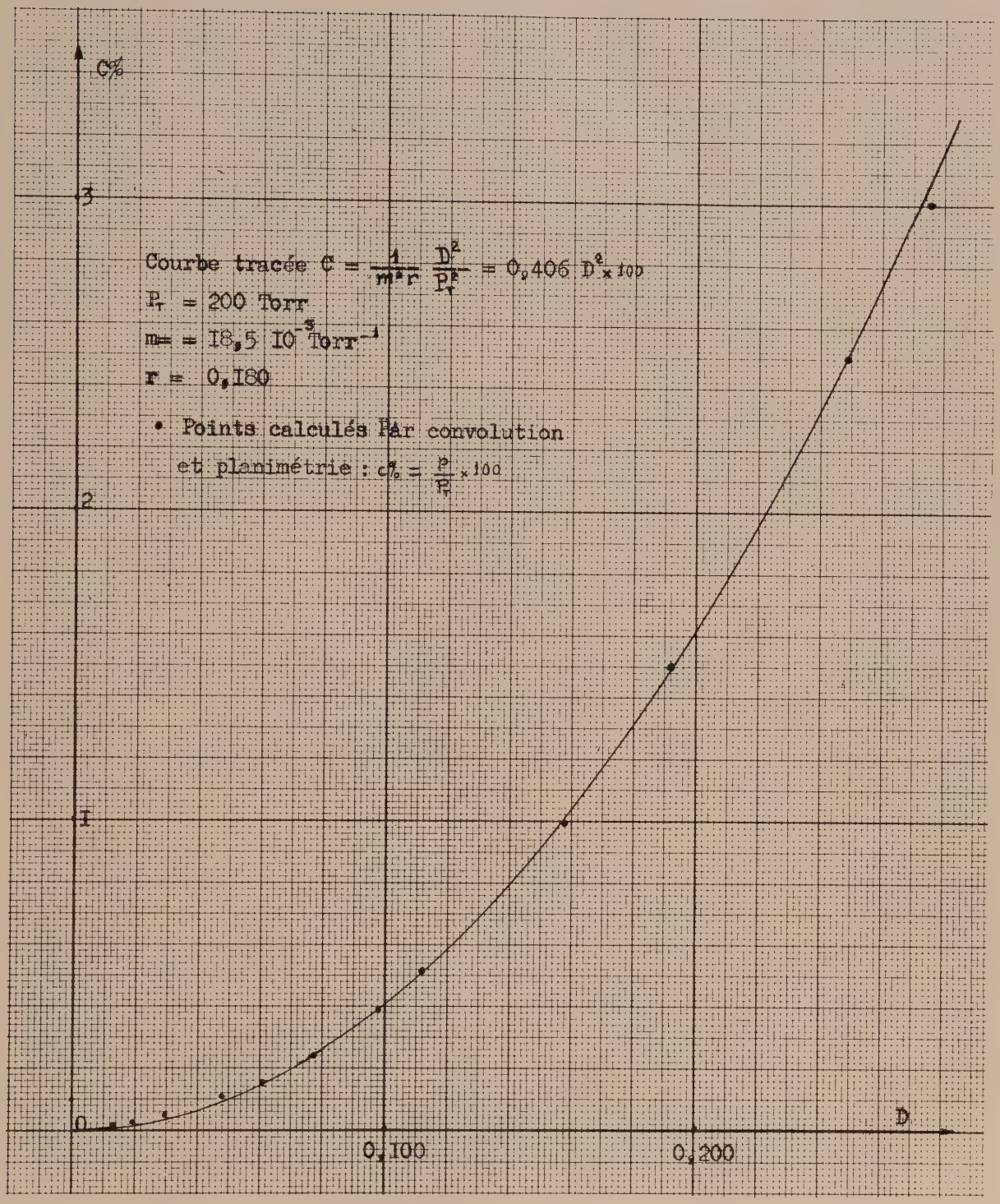

C%
3
2
1
0
D
0,100
0,200
Courbe tracée $C = \frac{1}{m^2 r} \frac{D^2}{P_T^2} = 0,406\ D^2 \times 100$
P_T = 200 Torr
m = 18,5 10^{-3} $Torr^{-1}$
r = 0,180
• Points calculés par convolution
et planimétrie : $c\% = \frac{p}{P_T} \times 100$

Figure 2-4

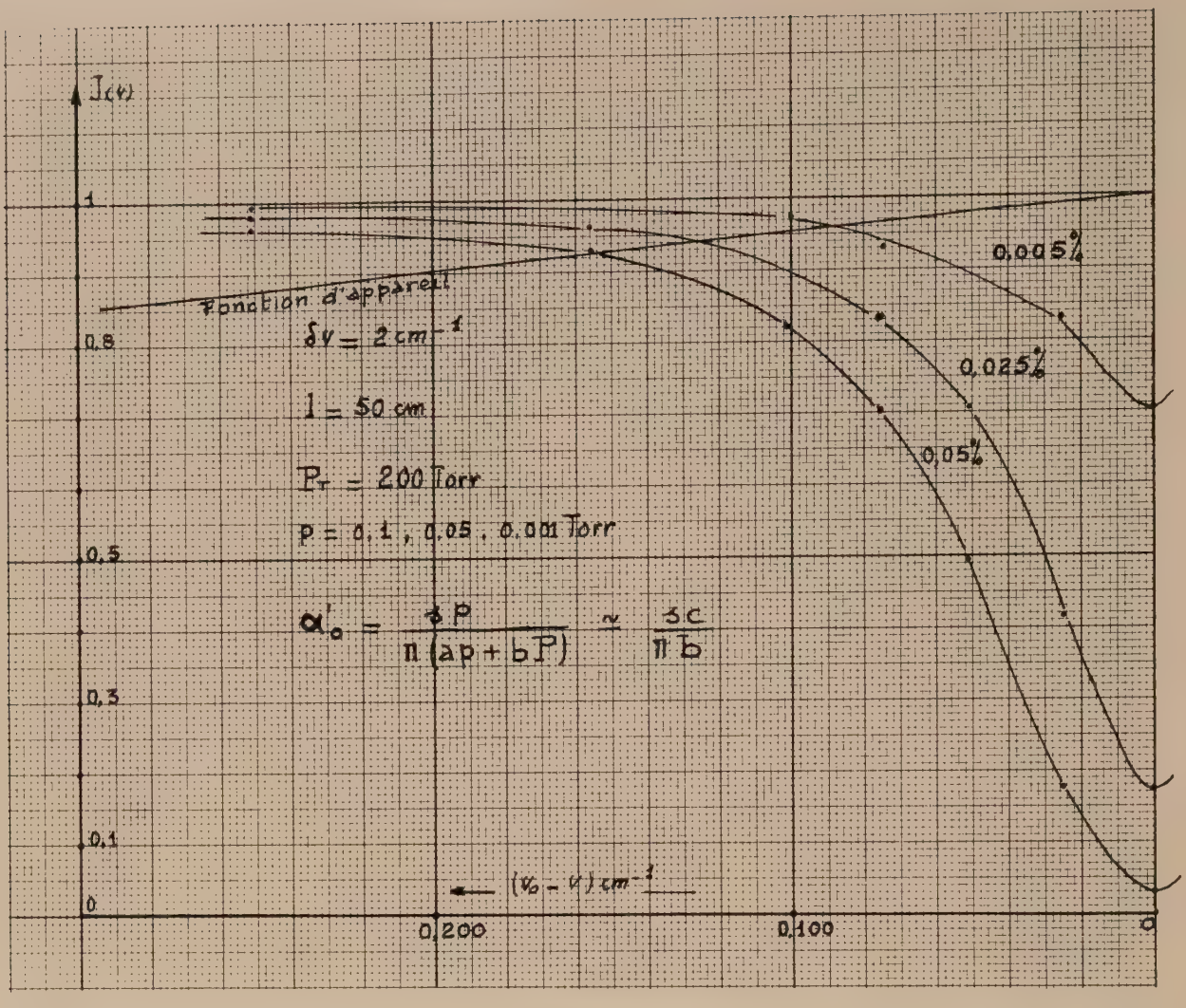


Figure 2-5

La figure 2.5, montre que pour les faibles concentrations, il n'y a plus absorption totale au centre de la raie, ce qui laisse présumer que la loi est changée.

Sur la figure 2.6, nous avons tracé la courbe c % = 40,60 D^2 pour les faibles valeurs de c %, ce qui permet de voir que pour c $\lesssim$ 0,10 %, les points c % = $\frac{p}{P_r} \times 100$ sont sensiblement au-dessus de la courbe.

Au §II. I. 4. b, nous avons vu que le coefficient d'absorption au centre, dans le cas d'un mélange binaire s'écrit :

$$\alpha'_o = \frac{sp}{\pi(ap + bP)}$$

aux faibles concentrations, $ap \ll bP$, donc :

$$\alpha'_o \simeq \frac{sc}{\pi b}$$

Il apparait ainsi que α'_o peut devenir très faible, et le produit $\alpha'_o l \simeq Sl/\pi\Delta\nu$, donne une valeur de $e^{-\alpha'_o l}$ qui n'est pas négligeable. Par exemple pour c = 0,10 %, α'_o = 6,9 et $e^{-\alpha'_o l}$ = 0,001 . Pour améliorer la précision, il faut donc augmenter la longueur l de la cuve au maximum. Comme critère de précision, on peut fixer par exemple $\alpha'_o l$ = 6 donc il faut c % $\geq 6\pi b/sl$.

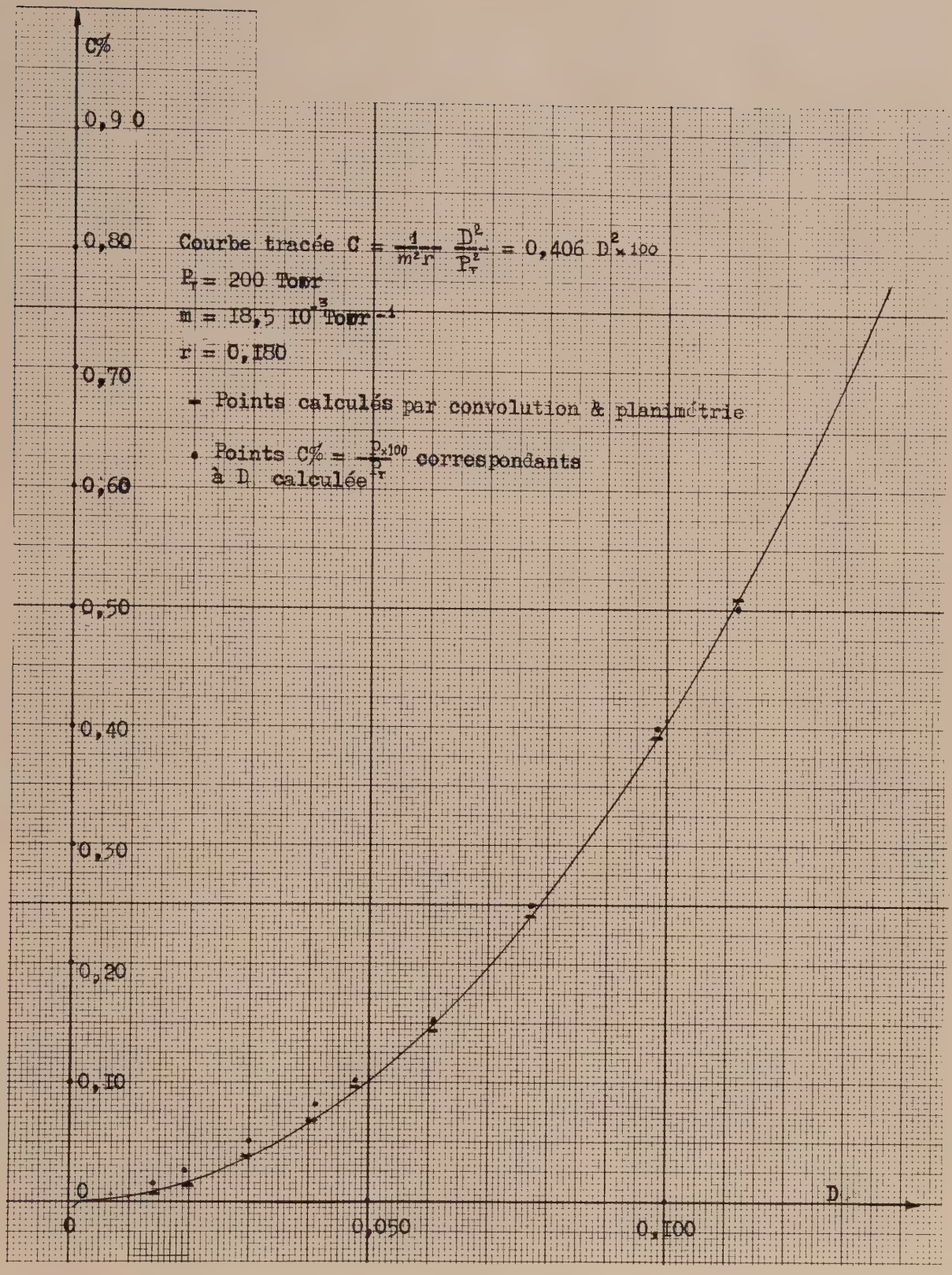

C%
0,9 0
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0
0
0,050
0,100
D
Courbe tracée $C = \frac{1}{m^2 r} \frac{D^2}{P_T^2} = 0,406\ D^2 \times 100$
P_T = 200 Torr
m = 18,5 10^{-3} $Torr^{-1}$
r = 0,180
- Points calculés par convolution & planimétrie
• Points $C\% = \frac{P \times 100}{P_T}$ correspondants à D calculée

Figure 2-6

II. I. 7. Energie totale absorbée par une raie

W.S. BENEDICT et al [2-20], P.W. KRUSE et al [2-21], ont étudié l'énergie absorbée par une raie isolée :

$$\Delta_1 = J_{o(\nu)} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-\alpha_\nu l}) d\nu$$

Dans le cas d'une raie de Lorentz, LADENBURG et REICHE [2-22] ont établi la formule :

$$\Delta_1 = J_{o(\nu)} \cdot 2\pi \cdot \Delta\nu_L \cdot xe^{-x}(I_o(jx) - j\, I_i(jx)$$

avec $x = Sl/2\pi\Delta\nu_L$, $I_{o(jx)}$ et $I_{i(jx)}$ représentent respectivement les fonctions de BESSEL d'ordre 0 et 1.

- Lorsque $x < 0,1$ (zone linéaire), il vient en première approximation :

$$\Delta_1 = J_{o(\nu)} Sl$$

l'absorption est indépendante de l'élargissement par un gaz étranger.

Lorsque $x > 5$ (zone parabolique), on obtient :

$$\Delta_1 = 2J_{o(\nu)} \sqrt{S\Delta\nu_L l}$$

Si on considère une fonction d'appareil rectangulaire, cette valeur peut être comparée à l'expression de la densité optique obtenue au § II. I. 5. b.

G.N. PLASS [2-23], a montré que cette relation est valable à q % prés, si $x \geqslant 12,5/q$: si $q = 1$ %, il faut avoir $x > 12,5$. Nous avons vu que $\alpha'_o l = x/2 = 6$ donne une erreur sur la concentration inférieure à 5 %, dans le cas d'une fonction d'appareil triangulaire et un calcul graphique.

II. 2. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ABSORPTION PAR LES BANDES FONDAMENTALES DES MOLECULES SiF_4, SF_6, UF_6 DILUEES DANS L'AZOTE

Nous avons observé le cas des molécules SiF_4, SF_6, UF_6 et nous avons constaté que le fait d'ajouter une pression P d'azote sec, à une pression p, constante de gaz absorbant, produit une augmentation de la densité optique, qui tend vers une valeur limite pour $P > 100$ Torr.

En première approximation, on trouve que cette valeur limite D, reste proportionnelle à la pression du gaz absorbant

$$D = kp$$

et la concentration vaut :

$$c = \frac{p}{P_T} = \frac{I}{k}\frac{D}{P_T} = k' \frac{D}{P_T}$$

En préparant des mélanges à concentration constante, nous avons constaté que la relation $D = kcP_T$ (P_T = pression totale) est représentée par une droite, (dans le cas où $c = 2$ %) si l'on porte D en ordonnée et P_T en abscisse, la pente est proportionnelle à la concentration, comme le montre la figure 2.7. Nous avons observé qu'avec un pouvoir de résolution de l'ordre de 600, la relation linéaire n'est vérifiée que pour les branches P et R. Il est donc possible de construire un analyseur de gaz sur la base de la loi

$$c = K' \frac{D}{P_T}$$

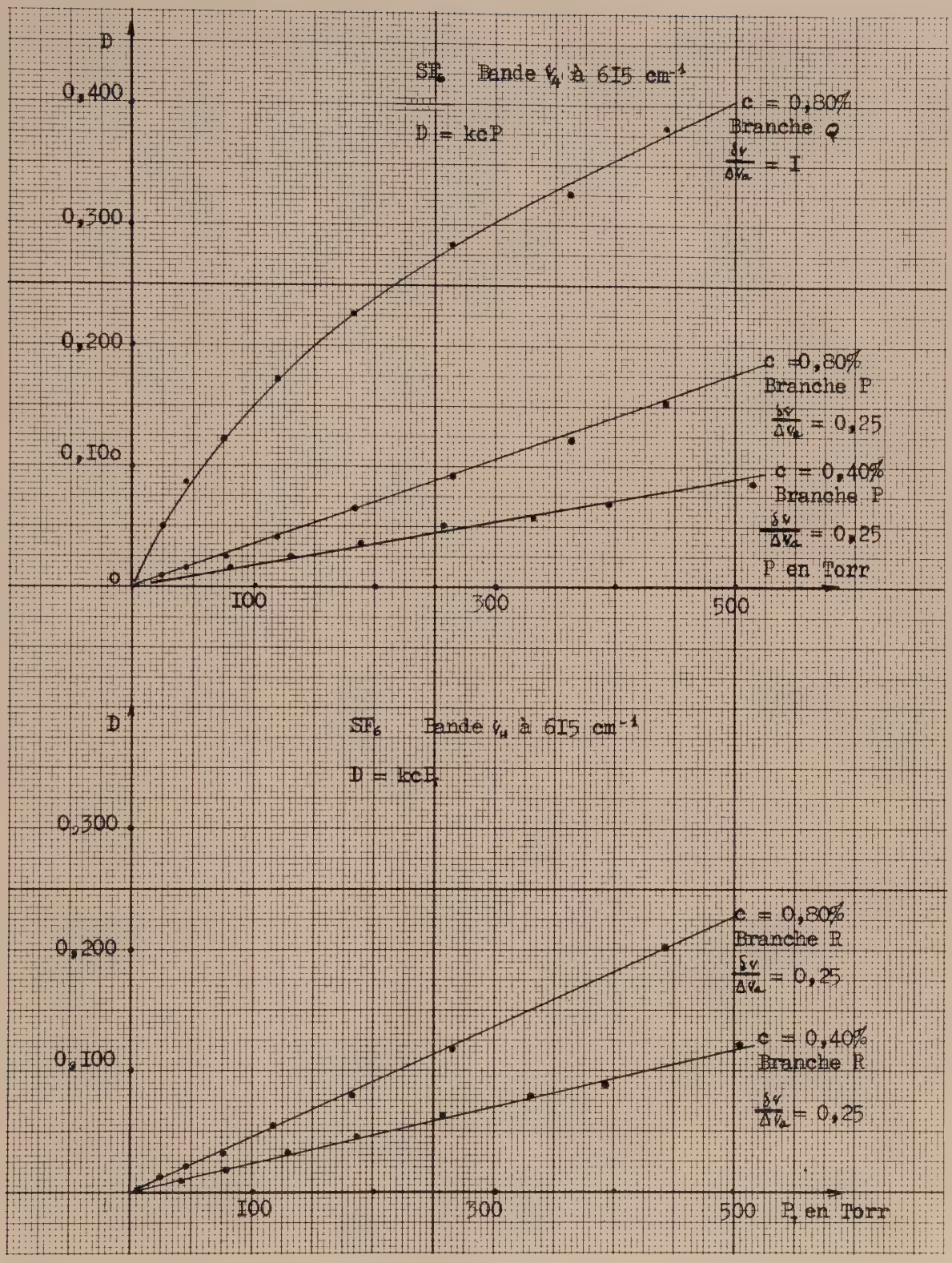

D
0,400
0,300
0,200
0,100
0
SF6 Bande ν4 à 615 cm-1
D = kcP
c = 0,80%
Branche Q
δν/Δν½ = 1
c = 0,80%
Branche P
δν/Δν½ = 0,25
c = 0,40%
Branche P
δν/Δν½ = 0,25
P en Torr
100
300
500
D
SF6 Bande ν4 à 615 cm-1
D = kcR
0,300
0,200
0,100
c = 0,80%
Branche R
δν/Δν½ = 0,25
c = 0,40%
Branche R
δν/Δν½ = 0,25
100
300
500
P en Torr

Figure 2-7

CHAPITRE III

ANALYSEUR DE RAIE DANS LE PROCHE INFRAROUGE

III.1. ETUDE DU PRINCIPE

III.1.1. Etude du mécanisme d'exploration sur un monochromateur de Pfund

a) Caractéristiques du monochromateur de Pfund [3-1] utilisé

Pour étudier le principe de l'analyseur de gaz, énoncé au § I.2.2, nous avons utilisé un monochromateur réalisé suivant le montage décrit par R.B. Barnes [3-2] et J. Lecomte [3-3], ce montage était disponible dans notre laboratoire.

La distance focale des miroirs collimateurs (fig. 3.1) M_1 et M_4, est f = 470 mm, la déviation vaut : D = 45°04. Cet appareil est équipé d'un réseau Baush et Lomb de 300 tr/mm, de dimensions, H = 65 mm (hauteur), L = 76 mm, son angle de blaze est de 26°45' pour $\lambda = 3,00\ \mu$. Ce réseau est utilisé dans le premier ordre, avec un filtre au germanium traité pour $\lambda = 2,5\ \mu$.

La source est une lampe à filament de tungstène, montée sur un banc optique, rigidement lié au monochromateur. Une première lentille en quartz de diamètre 40 mm et $f_1 = 92$ mm, donne un faisceau lumineux, sensiblement parallèle, qui traverse la cuve C, montée avec des fenêtres en saphir de 44 mm de diamètre, de façon à ne pas diaphragmer le faisceau. Une deuxième lentille L_2 également en quartz, de diamètre 40 mm et $f_2 = 69$ mm forme l'image du filament sur la fente d'entrée. Le filtre au germanium est monté juste devant la fente d'entrée.

Le flux lumineux est modulé à 500 Hz, par un disque à 8 fentes, entraîné par un moteur synchrone. Cette fréquence est choisie pour éviter le bruit de scintillation, proportionnel à 1/f, en provenance de la cellule photorésistante au PbS, utilisée en détection. Celle-ci est montée en prolongement de la fente de sortie F_2, sur l'axe du miroir M_4. Une lentille L_3 de $f_3 = 50$ mm, éclaire en totalité la couche sensible de la cellule : surface sensible 5×12 mm².

Le disque à fentes, module également le flux lumineux d'une source auxiliaire S_2, ce flux modulé est reçu par une photodiode OAP 12 qui délivre un signal électrique de référence à la même fréquence que le signal de mesure. La source S_2 et la photodiode sont montées sur un support, qui peut pivoter autour de l'axe du modulateur ; ce mouvement permet de régler la phase du signal de référence. Après amplification, on dispose ainsi d'une tension de référence, pour le détecteur de phase, utilisé pour redresser linéairement le signal de mesure.

Nous déterminerons la position du réseau, par l'angle α que fait sa normale, avec l'axe du système monochromateur. La formule des réseaux par réflexion

$$\sin i + \sin r = K\, n\, \lambda$$

peut s'écrire en fonction de α et l'angle de déviation D, si :

n est le nombre de traits par mm,
K l'ordre dans lequel on se place, nous utilisons le premier,
i est l'angle d'incidence et l'on a : $i = \alpha - D/2$,
λ est la longueur d'onde, pour laquelle l'énergie diffractée est maximum, dans la direction définie par l'angle r, mais $r = \alpha + D/2$ d'où

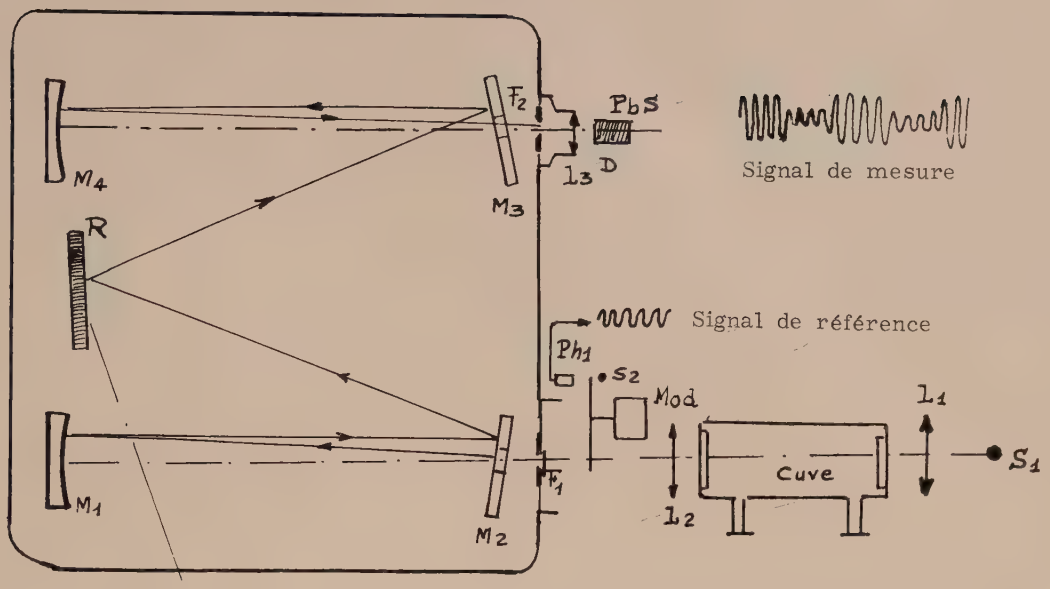
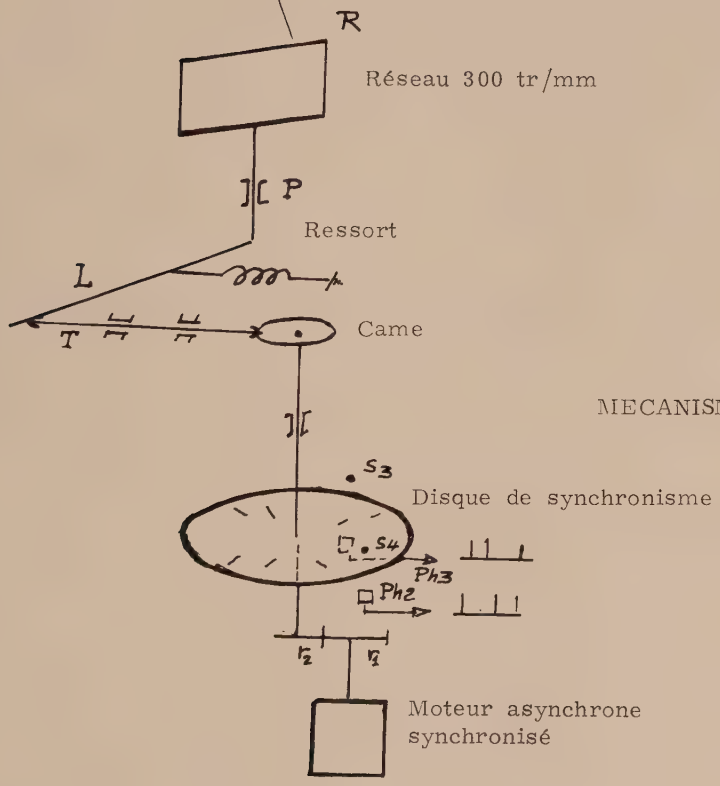


Figure 3-1



MECANISME D'EXPLORATION

Figure 3-2

$$\sin\alpha = \frac{n\lambda}{2\cos\frac{D}{2}}$$

Par construction $D/2 = 22°32'$, d'où $\cos D/2 = 0,9238$; calculons α, pour la raie R_2 de l'acide fluorhydrique : $\lambda_{R_2} = 2,4537\ \mu$ d'où

$$\sin\alpha = 0,3983$$
$$\alpha = 23°29' \text{ ce qui donne } i = 57'$$
$$r = 46°01$$

b) Largeur spectrale de fente - Fonction d'appareil

La dispersion du réseau est donnée par les relations

$$D_2 = \left(\frac{dr}{d\lambda}\right)_{i=cte} = \frac{n}{\cos r}, \text{ à la sortie}$$

$$D_1 = \left(\frac{dr}{d\lambda}\right)_{r=cte} = \frac{n}{\cos i}, \text{ à l'entrée}$$

A une largeur angulaire di, correspond une largeur spectrale équivalente

$$\delta\lambda = di \left(\frac{d\lambda}{di}\right)_{r=cte}$$

si la fente d'entrée a une largeur X_1, le faisceau incident occupe un domaine angulaire

$$di = \frac{x_1}{f} = \alpha_1$$

L'image de la fente d'entrée, dans le plan de la fente de sortie, est un petit rectangle de largeur spectrale équivalente $d\lambda$, et compte tenu des trois égalités ci-dessus :

$$\delta\lambda = \frac{x_1 \cos i}{nf} \qquad x_1 = 0,15 \text{ mm} ; f = 470 \text{ mm}$$

$$\delta\lambda = 10,6\ \text{Å}$$

Mais on peut tirer n, de $\sin\alpha = n\lambda/2 \cos D/2$, alors la résolvance s'exprime par la relation :

$$R = \frac{2f \sin\alpha \cos D/2}{x_1 . \cos i}$$

Si on envoie un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ, sous l'incidence $i + di$, il sort sous l'angle $r + dr$, mais comme nécessairement par hypothèse $d\lambda = 0$, en considérant la relation

$$\lambda = f(i, r) \text{ et en différentiant}$$

$$d\lambda = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial i}\right) di + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial r}\right) dr = 0$$

ce qui donne

$$\frac{dr}{di} = -\frac{\partial\lambda/\partial i}{\partial\lambda/\partial r} = -\frac{D_2}{D_1} = -\frac{\cos i}{\cos r}$$

ou

$$dr = di \frac{\cos i}{\cos r} \text{ au signe près}$$

L'image de la fente d'entrée, dans le plan de la fente de sortie, a donc une largeur géométrique :

$$x'_1 = f\, dr = f \frac{\cos i}{\cos r} di$$

ou

$$x'_1 = x_1 \frac{\cos i}{\cos r}$$

C'est la condition qu'il faut satisfaire -pour la largeur de la fente de sortie- si l'on veut avoir une fonction d'appareil triangulaire :

$$x_2 = x_1 \frac{\cos i}{\cos r}$$

Nous avons $\cos i = 0,9996$
$\cos r = 0,6865$ pour $\lambda = 2,4537\ \mu$
$x_1 = 0,15$ mm
d'où $x_2 = 0,215$ mm

Cependant cette condition n'est pas fondamentale, car nous avons vu que la densité optique apparaît toujours sous la forme :

$$D = K \frac{(S \Delta \nu t)^{1/2}}{\delta \nu}$$

K étant un coefficient qui dépend du profil de la fonction d'appareil, mais qui n'intervient pas dans le calcul de la concentration § II.1.5.b.

Le produit luminosité × résolution = $\mathcal{L}$ R d'un spectrophotomètre, est maximum lorsque les largeurs réduites des fentes sont égales. Si $\varepsilon_1 = \lambda / L \cos i$, désigne la largeur angulaire de la figure de diffraction à l'entrée, la largeur de fente réduite est

$$u_1 = \frac{\alpha_1}{\varepsilon_1} = \frac{x_1}{f\varepsilon_1} = \frac{x_1 L \cos i}{f \lambda}$$

c'est le nombre de fois, que la figure de diffraction est contenue dans la fente d'entrée. Dans notre cas nous avons

$$u_1 = \frac{31,9.10^{-5}}{3,22.10^{-5}} \simeq 10$$

De même on a

$$u_2 = \frac{x_2 L \cos r}{f\lambda}$$

d'où $u_1 = u_2$ entraîne la relation, $x_2 = x_1 \cos i / \cos r$, identique à la condition trouvée ci-dessus : la largeur de la fente de sortie x_2 doit être égale à la largeur de l'image géométrique de la fente d'entrée.

c) Flux transmis et luminosité

Nous avons calculé la luminosité et le flux transmis par le monochromateur utilisé pour l'étude de principe ; de façon à avoir des valeurs numériques, à comparer à celles correspondant au monochromateur Czerny-Turner, utilisé pour construire un analyseur § III.2.

Le flux entrant F_e, est donné par la formule fondamentale de la photométrie monochromatique :

$$F_e = B_\lambda\, \Omega_1\, S_1$$

B_λ est la luminance monochromatique en $W/cm^3.Sd$
S_1 est la surface de la pupille, Ω_1 l'angle solide sous lequel on voit la source du centre de la pupille.
$U = S_1 \Omega_1$ est l'étendue du faisceau.

Le faisceau étant limité par le réseau, c'est lui qui joue le rôle de pupille : $S_1 = L\ H \cos i$.

L'angle solide Ω_1, est le produit de la largeur angulaire de la fente d'entrée, $\alpha_1 = x_1/f_1$, par la hauteur angulaire, $\beta_1 = x_2/f_2$. Pour tenir compte des pertes par réflexion et par transmission, nous introduisons le coefficient τ. Comme l'étendue se conserve, si l'on fait $x_2 = x_1'$ (largeur de la fente de sortie égale à l'image de la fente d'entrée), le flux sortant s'exprime par :

$$F_s = \tau\ B_\lambda\ .\ S_2\ \Omega_2$$

$$= \tau\ B_\lambda\ .\ S_1\ \beta_1\ \alpha_1 = \tau\ B_\lambda\ .\ S_1\ .\ \beta_1\ .\ D_1\ \delta\lambda$$

mais nous avons vu que $D_1 = n/\cos i$, $S_1 = L\ H \cos i$, donc

$$F_s = \tau\ B_\lambda\ L\ H\ \frac{y_1}{f}\ n\ \delta\lambda$$

Mais comme nous avons un spectre continu, la luminance intervient dans l'intervalle spectral $\delta\lambda$, il convient donc de remplacer B_λ par

$$B_{\lambda,\delta\lambda} = \int_\lambda^{\lambda+\delta\lambda} B_\lambda\ d\lambda = B_\lambda \delta\lambda$$

d'où

$$F_s = \tau\ B_\lambda\ .\ L\ H \frac{y_1}{f}\ n(\delta\lambda)^2$$

B_λ est donné par une lampe a filament de tungstène, dont l'image du filament éclaire la fente d'entrée, $B_\lambda = 72{,}5.10^9$ W/m^3.Sd pour $\lambda = 2{,}5\ \mu$. L = 76 mm = 76.10^{-3} m, H = 65.10^{-3} m. y = $1{,}5.10^{-2}$ m, f = 0,47 m, n = 300.10^3.tr/m, $\delta\lambda$ = 10,62 Å = $1{,}06.10^{-9}$ m.

d'où

$$F_s = \tau\ \frac{72{,}5\ 10^9 \times 76\ 10^{-3} \times 65\ 10^{-3} \times 1{,}5\ 10^{-2} \times 300\ 10^{+3} \times 1{,}12.10^{18}}{0{,}47} = \tau.3{,}82\ \mu W$$

Il y a 5 miroirs réfléchissants 0,96 du flux incident chacun, d'où $\tau_1 = 0{,}81$, le filtre au germanium donne $\tau_2 = 0{,}90$, la transparence des lentilles $\tau_3 = 0{,}64$, la transparence des fenêtres $\tau_4 = 0{,}80$ d'où

$$\tau = \tau_1\ .\ \tau_2\ .\ \tau_3\ .\ \tau_4 = 0{,}37$$

d'où

$$F_s = 1{,}40\ \mu W$$

La luminosité s'exprime par $\mathcal{L}$

$$\mathcal{L} = \frac{F_s}{B_\lambda\ \delta\lambda} = \frac{\tau\ L\ H\ y_1\ n\ \delta\lambda}{f} = \tau U$$

elle caractérise le monochromateur et le réglage de ses fentes qui donne : $\delta\lambda$ = 10,6 Å

$$\mathcal{L} = 18{,}5\ 10^{-5}\ cm^2.sd$$

La cellule photorésistance, de surface 6×12 mm^2, est éclairée par une lentille L_3 de diamètre 40 mm et de focale f = 50 mm. La fente de sortie est sensiblement au foyer, et la cellule est à 95 mm de la lentille.

d) Etude du système d'exploration

Nous avons décrit le principe de l'exploration d'une raie au § I. 2. 2. a : une came à quatre secteurs, est entraînée par un moteur synchrone, figure 3. 2, elle agit sur la position du réseau par l'intermédiaire d'une tige coulissante ; le levier L de commande du réseau est rappelé par un ressort.

Le problème est d'abord, de déterminer les rayons des secteurs de la came et de donner la précision avec laquelle il faudra usiner chacun d'eux.

Nous nous fixons donc deux points A et B, de part et d'autre de la raie R_2 ; et il faut alors positionner la fonction d'appareil sur λ_{R_2}, $\lambda_{R_2} - \Delta\lambda$ et $\lambda_{R_2} + \Delta\lambda$. La figure 3.3 a été enregistrée à vitesse constante, elle montre les raies R_1, R_2 et R_3, ainsi que quelques raies de l'eau, de faible intensité, les points A et B, doivent être assez loin des raies de l'eau, afin que celles-ci ne perturbent pas le fonctionnement.

En moyenne sur la figure 3.3, 1 mm correspond à 3,05 Å d'intervalle spectral ; le point A se trouve donc à 93 Å de λ_{R_2} et le point B à 107 Å. Nous calculons les angles de rotation du réseau en différentiant la relation

$$2 \sin\alpha \cos D/2 = n\lambda$$

d'où

$$\Delta\alpha = \frac{n\Delta\lambda}{2 \cos\alpha \,.\, \cos D/2}$$

$$\cos\alpha = \cos 23°29' = 0,9172 \qquad \cos D/2 = 0,9238$$

donc pour atteindre $\lambda_{R_2} + \Delta_1\lambda = \lambda_{R_2} + 93$ Å, il faut tourner le réseau d'un angle

$$\Delta\alpha_1 = 1,655\ 10^{-3} \text{ radian}$$

ce qui correspond à une variation de rayon L $\Delta\alpha_1$, où L, longueur d'action du levier = 290 mm, d'où

$$L\ \Delta\alpha_1 = \Delta r_1 = 0,480 \text{ mm}$$

Pour atteindre $\lambda_{R_2} - 107$ Å, il faut tourner de $\Delta\alpha_2 = 1,896\ 10^{-3}$ rad, en avant de la position α_o correspondant à λ_{R_2}.

$$\Delta r_2 = 0,550 \text{ mm}$$

D'où le profil de la came figure 1.3 : le rayon correspondant à $\alpha_o = 23°29'$ et $\lambda_{R_2} = 2,4537\ \mu$, est pris égal à 30,700 mm ; pour passer à $\lambda_{R_2} - \Delta_2\lambda = \lambda_{R_2} - 107$ Å, il faut un rayon de

$$30,700 + 0,550 = 31,250 \text{ mm}$$

on revient à r = 30,700, puis on descend à 30,700 - 0,480 = 30,220 mm,

e) Précision de la came

Il faut que les fluctuations, ou les erreurs $d(\Delta r_2)$ entraînent un bruit inférieur, au bruit de densité limite tolérée. La figure 3.3, nous montre que pour $\Delta I = 1/146$, on a $\Delta\lambda \simeq 5$ Å. Nous avons précisé cette valeur, en explorant avec un dispositif à palmer de précision, monté sur le monochromateur de Pfund. Le pas de vis du palmer est de 2 mm et le tambour gradué porte 200 divisions, on a donc un déplacement de 10 μ par division et l'on peut apprécier le quart de division, cela correspond à 2,5 μ. Le centre de la raie R_2, se trouve à la lecture 23,80 et cela est reproductible, si l'on prend la précaution de partir d'assez loin et de tourner toujours dans le même sens, pour que le rattrapage de jeux s'effectue bien.

On trouve le sommet de R_1 à la lecture 24,71, donc on a la correspondance 221 Å $\Longleftrightarrow$ 910 μ. La figure 3.4 représente le sommet d'une raie tracée à partir de l'action du palmer sur le réseau, et en observant la déviation de l'enregistreur du spectromètre. On voit que l'on a $\Delta I = 3/100$, pour un déplacement de ± 1 division du palmer. A une division correspond un déplacement géométrique de 10 μ, d'où un déplacement spectral de

$$d\lambda = \frac{221 \times 10}{910} = 2,4 \text{ Å/division}$$

Si l'on veut avoir $\Delta I/I = 0,2$ %, pour I = 50 ou D = 0,300, si $I_o = 100$, il faut avoir $\Delta I < 0,10$; pour déterminer le $\Delta\lambda$ correspondant, nous allons assimiler le sommet de la raie à une parabole et écrire

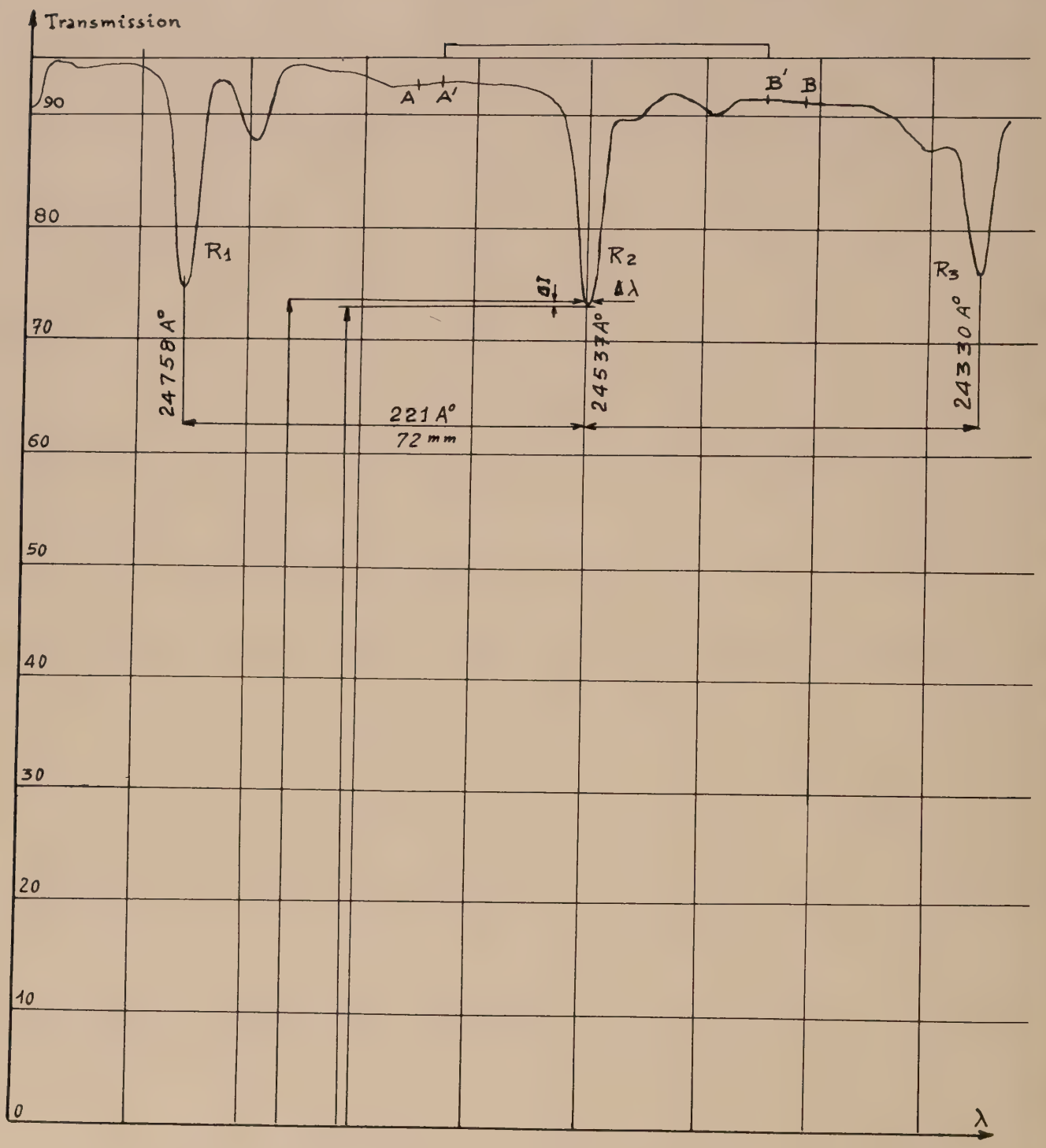


Figure 3-3 - Raies R_1, R_2, R_3 de HF enregistrées en simple faisceau.

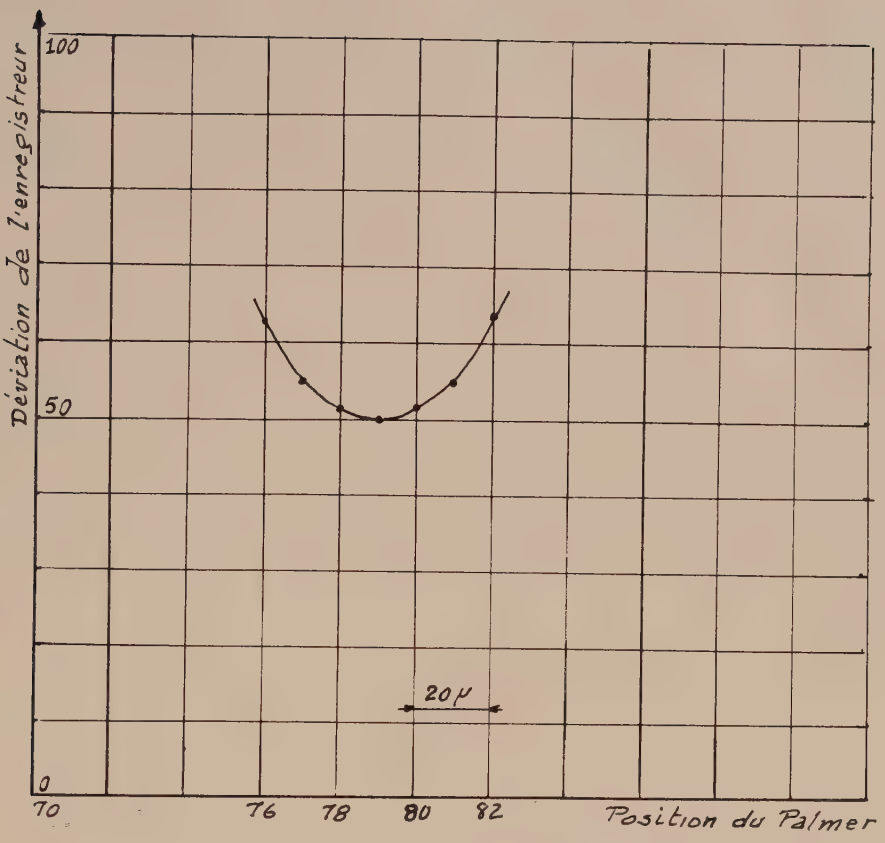


Figure 3-4

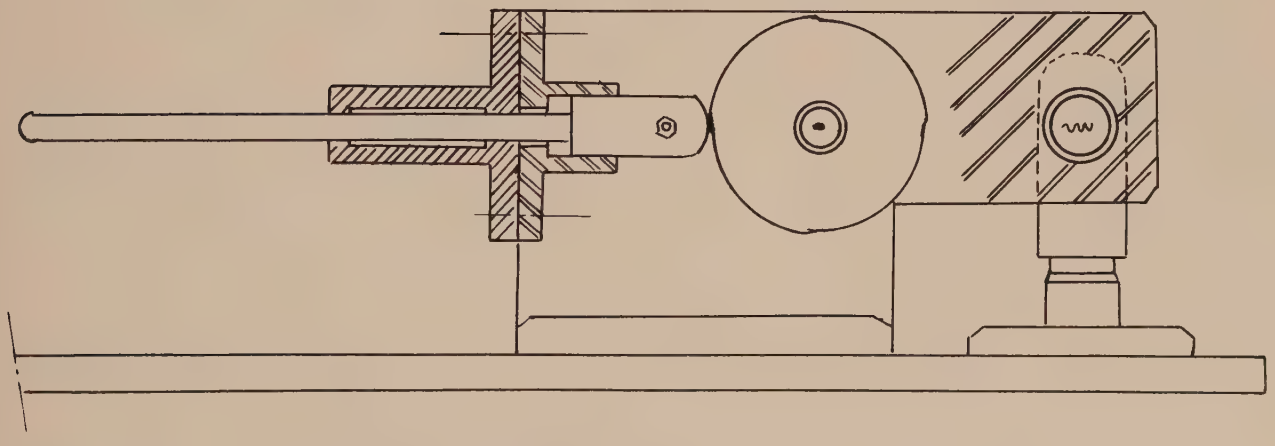


Figure 3-5 - Mécanisme de commande du bras du réseau

$$I = 50 + b(\Delta\lambda^2) \quad ; \quad \Delta I = b(\Delta\lambda)^2$$

pour $\Delta\lambda = 2,4$ Å, on a $I = 51,5$, d'où $b = 1,5/5,75 = 0,26$.

Pour $I + \Delta I = 50,12$, on aura $\Delta\lambda = (0,12/0,26)^{1/2} = (0,48)^{1/2} = 0,68$ Å

La fluctuation angulaire tolérée sera donc :

$$d\alpha = \frac{n\Delta\lambda}{2 \cos\alpha \cos D/2} = \frac{300\ 10^{-7} \times 0,685}{1,692} = 122\ 10^{-7} \text{ rad}$$

et la valeur dr correspondante.

$$dr = 290\ d\alpha = 3,55\ \mu$$

Nous adopterons la valeur $dr = \pm 2\ \mu$, comme tolérance sur les rayons des secteurs de la came qui positionnent la fonction d'appareil, sur la fréquence centrale de la raie, $\nu_{R_2} = 1/\lambda_{R_2}$.

Il est bien évident que cette tolérance inclut les excentricités par rapport à l'axe ; la came a été rectifiée sur son axe. L'ovalisation des roulements à billes, ou des paliers, s'ajoute aussi à cette tolérance.

La came pousse sur le levier de commande du réseau, par l'intermédiaire d'un roulement à billes, qui tourne en permanence sous l'action des frottements.

Nos essais ont été réalisés suivant le montage mécanique de la figure 3.5, avec des roulements à billes aux tolérances ABEC 7, avec un excentrage $< 1,5\ \mu$ et un faux rond $< 5\ \mu$.

La température intervient par la dilatation de la tige poussoir, le diamètre du galet, le rayon de la came ; l'ensemble a une longueur de 175 mm. Or l'acier a un coefficient de température de 10^{-5}, on a donc une variation

$$\frac{\Delta r}{\Delta T} = 1,75\ \frac{\mu}{dg}$$

Nous avons fait usiner la tige poussoir en invar, ce qui ramène l'influence de la température à $0,5\ \mu/dg$, l'appareil étant placé dans une enceinte thermostatée à ± 1 degré, nous pouvons négliger l'influence de la température.

Les diverses fluctuations étant indépendantes, on peut estimer l'amplitude maximum à

$$\delta r = \pm (4 + 6,25 + 2,25)^{1/2} = \pm 3,5\ \mu$$

L'usage nous a montré que l'usure de la came et du galet, ne se fait pas sentir de façon appréciable après 1 000 heures de fonctionnement sur l'appareil correctement réglé.

f) Réglage sur λ_{R_2}

L'ajustage de la fonction d'appareil, sur le centre de la raie, se fait par l'intermédiaire d'une vis au pas de 0,5 mm. Cette vis, a été taillée avec une large tête plane, sur laquelle la tige coulissante commandée par la came vient pousser. Cette vis tourne dans un filetage usiné en bout du bras de levier ; une fente suivant une génératrice du filetage et une vis de blocage perpendiculaire, à la vis de réglage, permet un blocage ferme, après réglage de l'appareil. Ce réglage est assez délicat, puisqu'il faut le faire à mieux que 2 μ, ce qui correspond à une rotation angulaire de la vis de 1°30'.

La figure 3.6 montre l'enregistrement de l'exploration sur un papier Meci de 250 mm. La raie qui apparaît au milieu, est R_1, l'exploration porte sur R_2 ; on a $I_b = 236$ mm, $I_b'' = 227$ mm, $I = 180$ mm.

La raie R_1 est obtenue par exploration manuelle, à l'aide du palmer.

Un réglage par une lame à faces parallèles ne peut pas être placée, sur le montage de Pfund, facilement. Nous verrons au § III.2.1.4, son utilisation dans le montage Czerny-Turner, utilisé pour la construction d'un analyseur automatique.

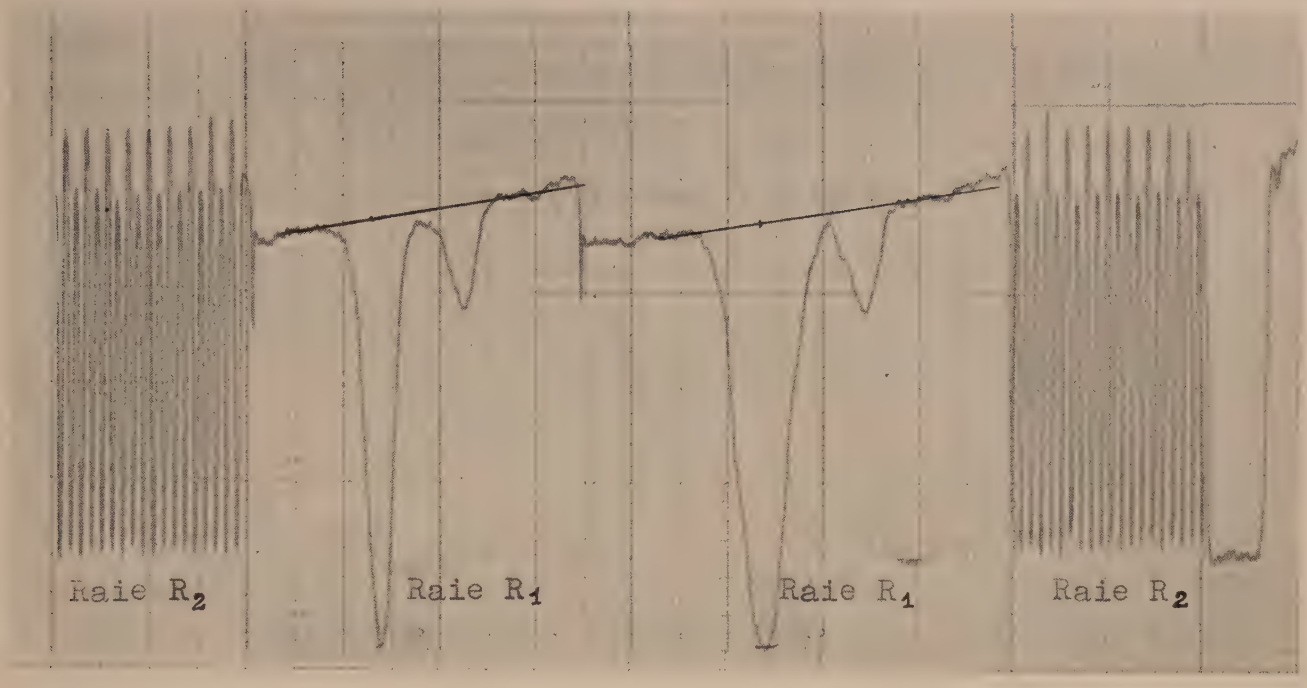


Figure 3-6

g) Montage mécanique : fréquence d'exploration

Au départ, nous avons réalisé un montage qui permettait de faire varier la vitesse de rotation de la came, de 1/4 t/s à 2 t/s, par changement de pignons, le moteur tourne à 30 t/mn. Le choix de la fréquence d'exploration, est à fixer, en tenant compte de l'inertie mécanique et aussi du filtrage des impulsions de tension mesurant I_o ou I.

L'expérience nous a montré qu'une fréquence de récurrence de 1 Hertz, était un compromis satisfaisant.

Le ressort de rappel, doit être fixé à proximité de l'axe de rotation -80 mm environ-, de façon que la variation de flèche soit faible, et que le couple de rappel soit constant, pour toutes les positions de la came. La tension est réglée par un dispositif à vis, qui tend plus ou moins le ressort. La force mesurée à 300 mm de l'axe, est de 1 500 g environ.

III.1.2. Electronique : schéma synoptique figure 1.5

L'électronique utilisée est classique, nous allons décrire les ensembles caractéristiques.

1/ Préamplificateur - Figure 3.7

Le flux lumineux modulé à 500 Hz, est transformé en un signal électrique, par la photorésistance au PbS, travaillant à la température ambiante. La résistance apparente d'une telle cellule est représentée par la relation :

$$\rho = \frac{\rho_o}{1 + a \rho_o \Phi}$$

Φ est le flux reçu, ρ_o la résistance d'obscurité, a est un paramètre, qui caractérise la sensibilité de la cellule, a $\simeq 10^{-8}\ \Omega^{-1}\ mW^{-1}$ à 25° C.

La cellule placée dans un circuit de polarisation sous la tension U, avec une résistance de charge R, est soumise à la tension $v = \rho U / \rho + R$.

Sous l'effet de la modulation, on a $d\rho = - a \rho^2 d\Phi$ et

$$dv = \frac{U R d\rho}{(R + \rho)^2} = - \frac{a U \rho R d\Phi}{(R + \rho)^2}$$

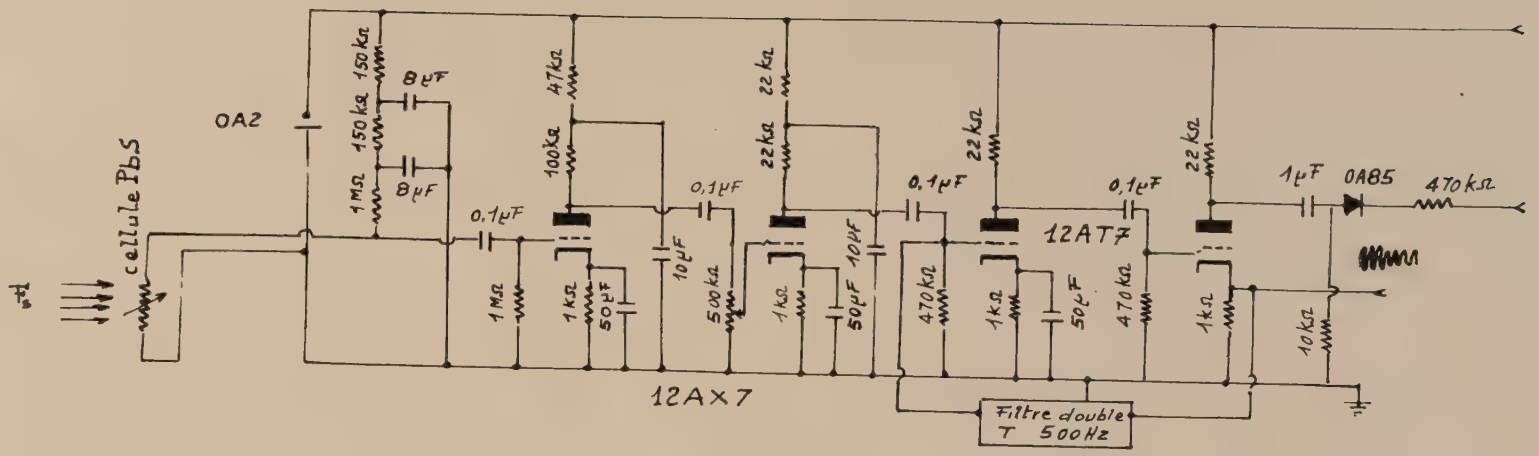


Figure 3-7

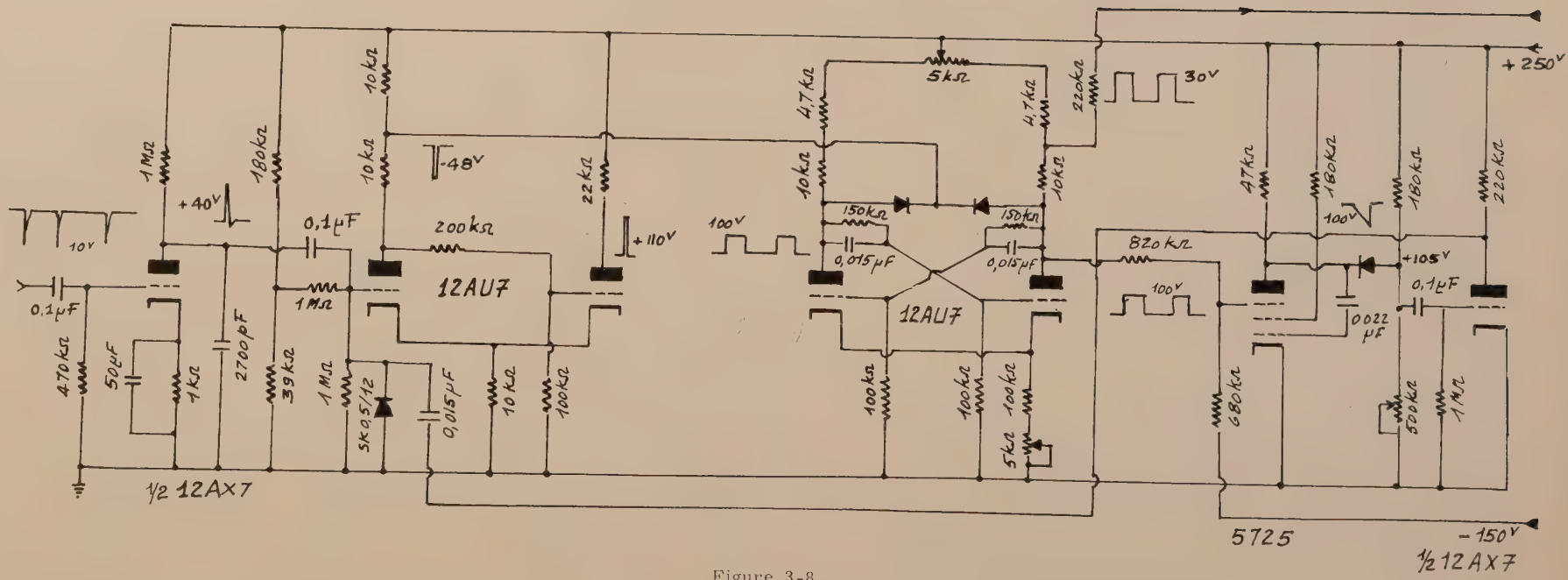


Figure 3-8

Pour avoir la sensibilité maximum, on fait $R = \rho$ d'où

$$dv = -\frac{a\,U\,R\,d\,\Phi}{4}$$

mais $d\Phi = F_s \cos \omega t$ donc

$$dv = -\frac{a\,U\,R\,F_s\,.\,\cos\omega t}{4}$$

La sensibilité des photorésistances est assez variable de l'une à l'autre, une valeur convenable en spectrophotométrie est $a = 10^{-8}\ \Omega^{-1}\ mW^{-1}$, autour de $\lambda = 2,5\ \mu$; nous obtiendrons donc avec $F_s = 1\ \mu\ W = 10^{-3}$ mW, $U = 100$ V, $\rho_o = 1\ M\Omega$

$$dv = \frac{10^{-8} \times 100\ 10^{3}\ 10^{6}\ 10^{-3}}{4} = 0,25\ mV$$

Avec une très bonne cellule, on peut obtenir 5 à 10 fois mieux.

Le préamplificateur est monté à proximité de la cellule au PbS ; il comprend trois étages amplificateurs à triodes.

Un montage cathodyne, permet de sortir le signal à basse impédance, vers les amplificateurs de voies, situés sur une baie standard C.E.A.

Le gain maximum est de 15 000, un potentiomètre permet d'ajuster le niveau de sortie à 1 V crête/crête.

Nous avons monté un filtre en double T, afin de réduire la bande passante et éliminer les harmoniques de la tension d'alimentation à 50 Hz. La sélectivité, est donnée par les deux derniers étages, montés avec une double triode 12 AT 7. Le filtre en double T, branché entre la cathode du dernier tube et la grille de l'avant dernier, introduit une contre-réaction sélective. L'impédance série d'un tel filtre est très grande pour $RC\ \omega_o = 1$, la tension de sortie est nulle pour la fréquence $f = \omega_o/2\pi$, la contre-réaction est nulle et le gain est maximum. Par contre pour des fréquences différentes la contre-réaction est d'autant plus grande et par conséquent le gain d'autant plus faible, que l'on s'écarte de ω_o.

La variation de phase est rapide autour de ω_o, cela pourrait être un inconvénient vis-à-vis du détecteur de phase, qui délivre une tension $2\ V_s \cos\varphi$. Il pourrait en effet se produire une variation de vitesse du modulateur, consécutive à une variation de fréquence du secteur. Cependant comme l'appareil est réglé pour $\varphi = 0$, et comme $\cos\varphi$ varie peu autour de $\varphi = 0$, nous n'avons pas constaté de variations -sur l'enregistrement de D ou de C %- que l'on pourrait attribuer à cet effet, il faut aussi noter que le calcul du rapport v_o/v, élimine les variations lentes.

2/ Générateur de signaux de commutation - Figure 3.8

Il faut un générateur pour chaque voie. Ces dispositifs ont pour but, de délivrer des signaux rectangulaires, nécessaires pour commander l'ouverture et la fermeture des portes, situées à l'entrée des amplificateurs de voies. Ces portes orientent sur la bonne voie les signaux :

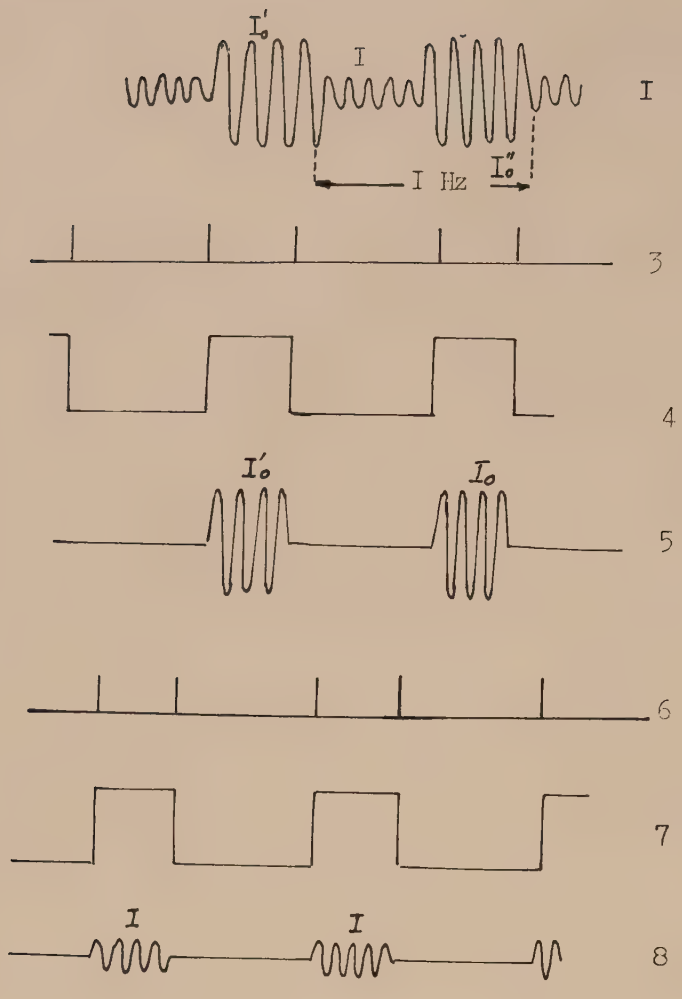
$$I'_o = \int J'_{o\nu}\ A(\nu - \nu_2)\ d\nu \quad ; \quad I''_o = \int J'_{o\nu}\ A(\nu - \nu'_2)\ d\nu$$

$$I = \int J_{o\nu}\ e^{-\alpha\nu l}\ A(\nu - \nu_o)\ d\nu \quad \text{avec} \quad A(\nu - \nu_2) = f[(\nu - \nu_i,\ \delta\nu]$$

qui se présentent à l'entrée, sous la forme d'un train continu.

Nous avons vu, figures 3.2 et 1.3, qu'un disque D , monté sur l'axe de la came, porte des fentes sur deux diamètres différents, figure 1.3. Les fentes situées sur le plus grand diamètre correspondent à I'_o ou I''_o ; celles qui sont situées sur le diamètre intérieur correspondent à I. La position angulaire des fentes, correspond aux secteurs I'_o ou I, I''_o ou I de la came, un secteur est repéré par deux fentes.

Lorsqu'il y a coïncidence entre une fente, une lampe source S_3 ou S_4 et une photodiode Ph_2 ou Ph_3, il apparaît un top électrique -à la sortie du circuit des photodiodes- l'amplitude est > - 10 V,



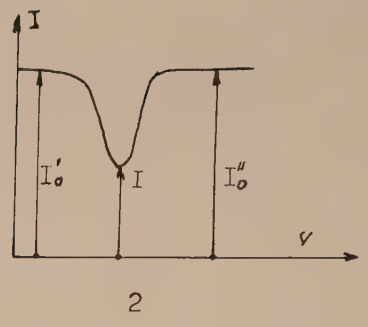


Figure 3-9

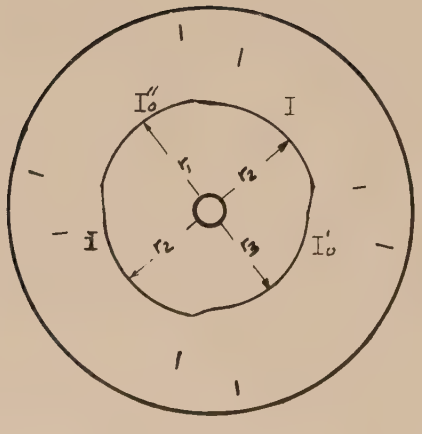


Figure 3-10 - Came et disque à fentes

r = 31,250 ± 0,002
r = 30,700 ± 0,002
r = 30,220 ± 0,002

la durée 5 ms. A partir de Ph_2 il apparaît un train d'impulsions, qui après amplification par un étage à triode, peut être représenté par la figure 3.9.3. Une bascule de Schmitt, transforme ce train d'impulsions triangulaires, en un train d'impulsions rectangles, de durée $\simeq 5$ ms, d'amplitude uniforme égale à + 48 V, sur une prise intermédiaire, dans l'un des circuits d'anode. Ces impulsions synchronisent une bascule bistable, qui donne un train d'ondes rectangulaires, figure 3.9.4, destiné à la commande de la porte à l'entrée, de la voie I_o.

Un circuit analogue, est prévu pour la commande de la voie I.

La durée des ondes rectangulaires, est inférieure au temps de passage du secteur correspondant de la came, de façon à éliminer la partie transitoire, correspondant au changement de secteur, figure 3.10.

Lors de la mise en route de l'appareil, suivant l'ordre d'arrivée des tops de synchronisation, l'onde rectangulaire aura la forme, figure 3.11.b qui est la forme normale, convenable pour ouvrir la porte pendant 388 ms. La forme, figure 3.11.d, peut aussi se présenter, mais elle ne convient pas. Il faut donc remettre la bascule dans la phase convenable, et pour cela envoyer une impulsion supplémentaire. L'onde rectangulaire est intégrée, par un intégrateur de Miller, monté avec une penthode 5725. L'onde rectangulaire est donc transformée en onde triangle, figure 3.11.e ou 3.11.f, et la hauteur du triangle est proportionnelle à la durée. Dans le cas de l'onde normale, la hauteur est proportionnelle à 388 ms, soit 100 V en valeur absolue ; dans le cas de l'onde anormale, elle vaut 150 V. Il est donc facile de distinguer les deux ondes par un dispositif à seuil, avec une diode polarisée à + 100 V, qui ne laissera passer que la pointe des triangles provenant de l'onde anormale, figure 3.11.d. Ce signal est amplifié et dérivé dans l'étage 1/2 12 AX7, il est ensuite réintroduit à l'entrée de la bascule de Schmitt. La phase de l'onde se trouve ainsi rétablie normalement, selon le schéma de la figure 3.12.g.

3/ Amplificateur de référence - Figure 3.13

Le signal de référence issu de la photodiode Ph_1, figure 3.1, a une amplitude $v \geq 3$ V ; il est amplifié par deux étages ; la charge du dernier étage est un transformateur à deux secondaires, pour la liaison avec le pont de phase détecteur. Un potentiomètre permet d'ajuster la tension de sortie à la valeur $V_{rmax} = 125$ volts.

4/ Amplificateur de voie - Figure 3.14

Les circuits de la porte d'entrée, sont montés avec une penthode 5725, à deux grilles de commande ; les deux grilles sont polarisées, de façon telle que la lampe soit normalement conductrice ; le courant plaque est réduit, en polarisant la grille écran à + 75 V, les impulsions dues à la commutation sont ainsi très réduites.

Le train de signaux de mesure, figure 3.15.1, est appliqué sur la grille de commande, avec une amplitude $v_{smax} = 400$ mV, réglable par le jeu du potentiomètre P_2 de 100 KΩ. Le signal rectangulaire d'ouverture-fermeture, figure 3.15.2, est appliqué à la grille G_3, en liaison avec un circuit de restitution à diode, qui déplace l'onde au dessous du potentiel V = 0, figure 3.15.3.

Considérons le cas de la voie I, (le cas I_o est analogue) : la grille G_3 est au potentiel V = 0, pendant les intervalles de temps, t_1 t_2, t_3 t_4... : la lampe amplifie normalement. Par contre G_3 est au potentiel - 20 V, pendant les intervalles de temps, t_o t_1, t_2 t_3... correspondant au passage des signaux I_o' ou I_o'', la lampe ne peut pas amplifier, elle est bloquée. Seul le signal d'information I est transmis, figure 3.15.4.

Le signal prélevé sur la plaque du tube 5725, est envoyé à l'entrée d'un amplificateur différentiel à contre-réaction d'intensité, le signal aux bornes de la résistance de cathode est sensiblement égal à $v_G/2$, v_G étant le signal d'attaque sur la grille du premier tube, ce qui fait que le premier étage est attaqué avec $+ v_G/2$ et le deuxième $- v_G/2$. Les signaux sur les plaques, sont en opposition de phase, et de même amplitude, ce qui permet de commander les étages de sortie symétriques, à charge cathodique ; cette charge est constituée par le transformateur du détecteur de phase.

Le gain total G de l'ensemble amplificateur de voie est de 150, un taux de contre-réaction de 15 réduit ce gain à la valeur G'

$$G' = \frac{G}{1 + \beta G} = \frac{150}{15} = 10$$

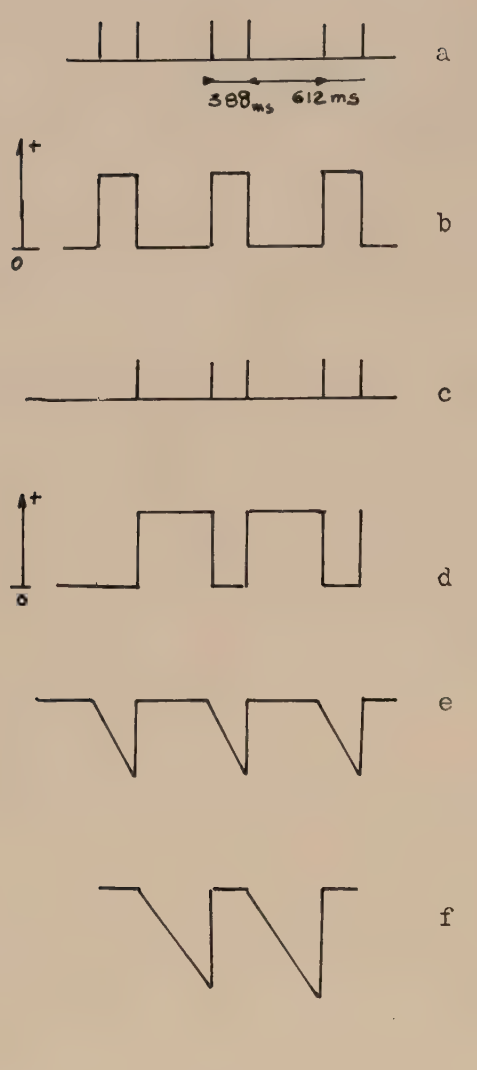


Figure 3-11

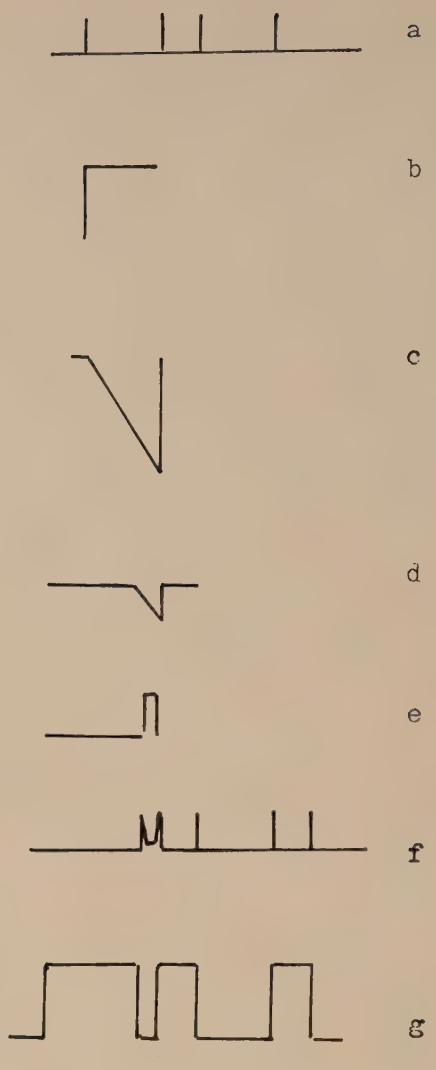


Figure 3-12

Le réglage de niveau par le potentiomètre P_2 placé dans le circuit de grille du tube d'entrée, est utile pour l'approche du réglage $I_o = I$, en l'absence de gaz absorbant dans la cuve à gaz.

La polarisation de la grille G_1 est réglée par le potentiomètre P_1, ce qui permet d'ajuster le point de fonctionnement de façon à avoir un train d'onde, selon la figure 3.15.4, la forme 3.15.5 étant considérée comme défavorable.

5/ Détection de phase et filtrage - Figure 3.16

Pour avoir un rapport signal sur bruit > 100, le redressement de l'impulsion modulée à 500 Hz, est assuré par un détecteur de phase. La bande passante dépend essentiellement de la constante de temps de filtrage : $\omega = 1/RC \simeq 1$ rad/s, dont la valeur RC est déterminée pour ne pas intégrer l'enveloppe, d'amplitude + 7 V environ.

Un autre avantage de ce système est sa linéarité, il faut en effet que lorsque $I = I_o/2$ ($D = 0,301$), l'erreur de proportionnalité soit inférieure à 0,5 %.

Le montage permet d'ajouter vectoriellement la tension de référence, figure 3.16.2, $v_r = V_r \cos \omega t$ et la tension de mesure $v_s = V_s \cos (\omega t + \varphi)$. Sur l'une des branches du pont, on a : $\vec{V}_1 = \vec{v}_r + \vec{v}_s$, sur l'autre $\vec{V}_2 = \vec{v}_r - \vec{v}_s$. Ces deux tensions résultantes, sont appliquées à l'une ou l'autre des deux diodes, qui travaillent ainsi dans une zone où la caractéristique est linéaire. Si le rapport $x = v_s/v_r$,

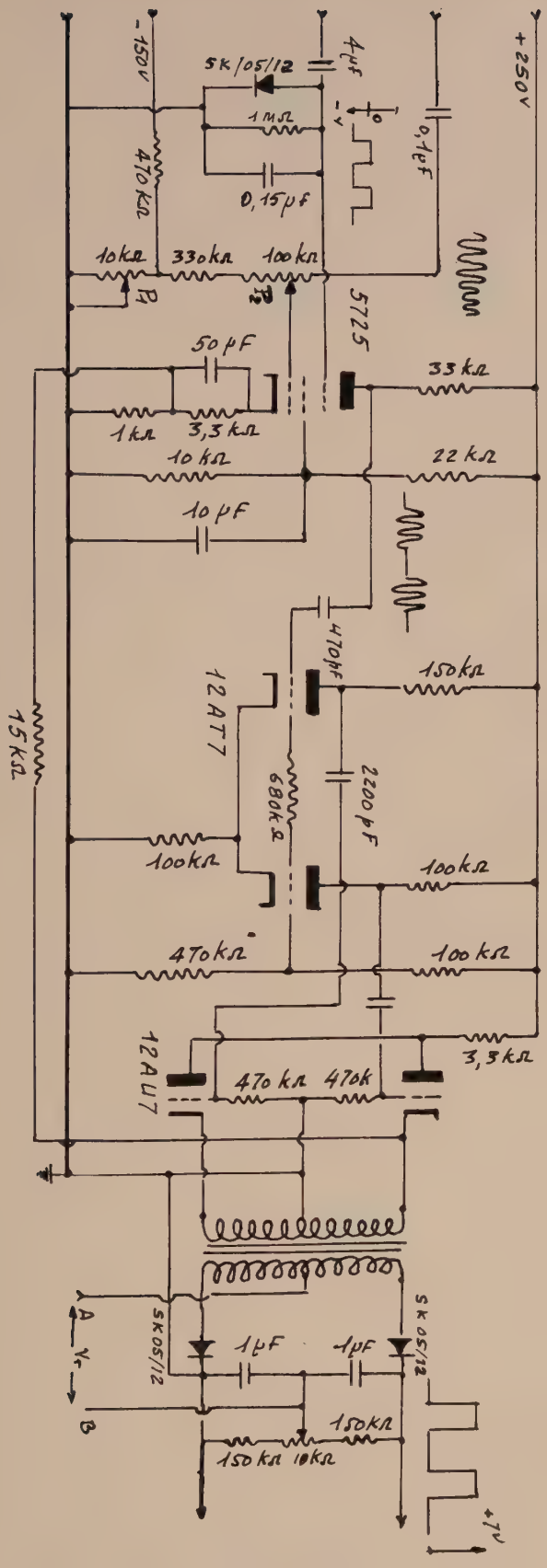


Figure 3-14

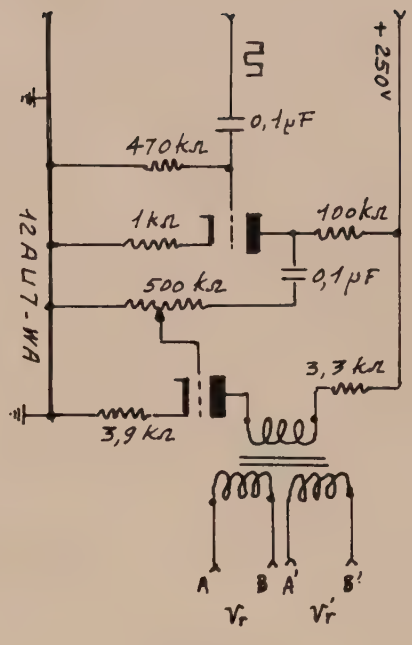
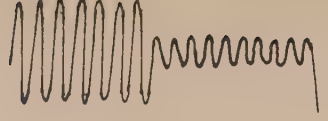
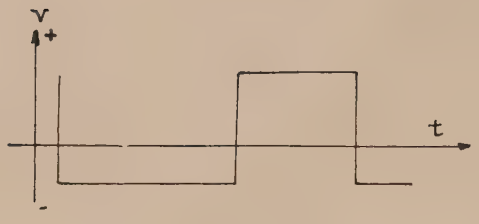


Figure 3-13



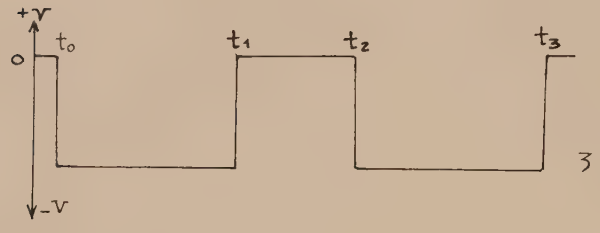
1

4



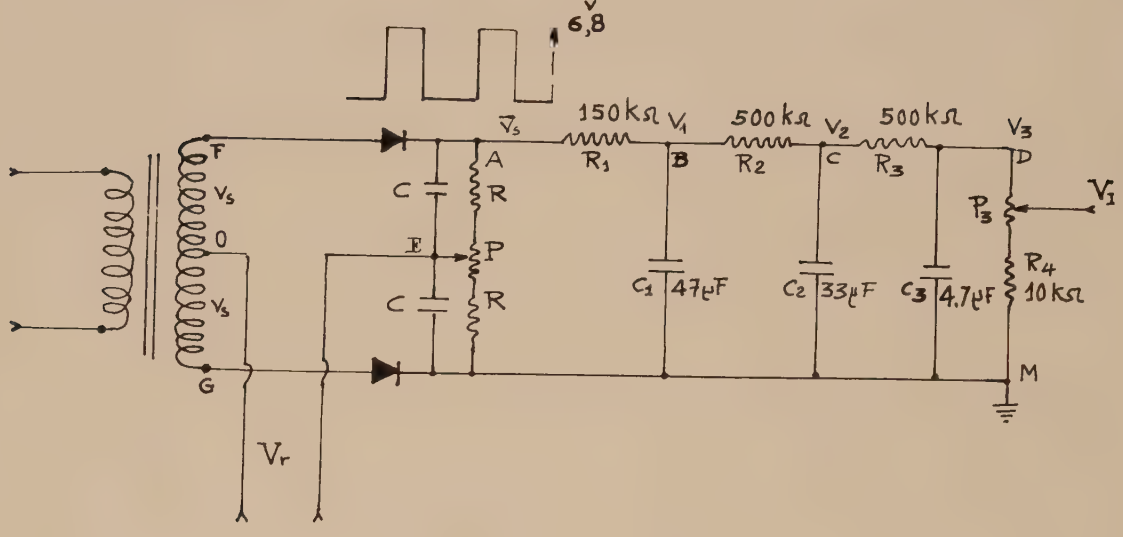
2

5

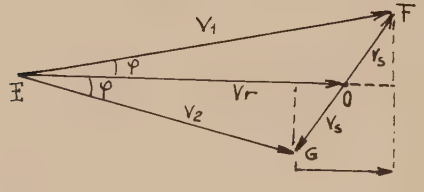


3

Figure 3-15

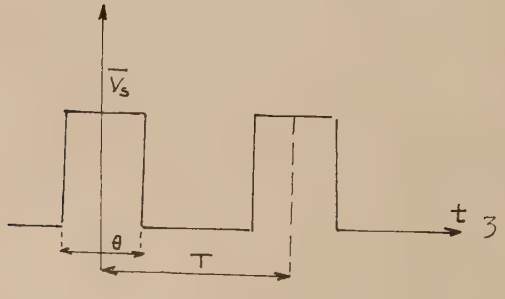


I



2

Figure 3-16



3

est assez faible pour que l'on puisse négliger x^2 devant x -nous avons $x \leqslant 1/15$- la tension détectée est donnée par

$$\overline{v}_s = 2\ K\ V_s\ .\ \cos\varphi$$

avec $K = \cos\theta_o \simeq 1$, où θ_o est l'angle de passage. L'appareil est réglé pour $\varphi = 0$, en observant sur un oscilloscope le maximum des impulsions.

Le train d'ondes rectangulaires, se décompose en série de Fourier :

$$v_s(t) = \alpha\ \overline{v}_s + 2\ \alpha\ \overline{v}_s \left[\frac{\sin \alpha\ \pi}{\alpha\pi}\ .\ \cos\omega t + \frac{2 \sin 2\ \alpha\ \pi}{2\ \alpha\ \pi}\ .\ \cos\ 2\omega t + \ldots \right.$$

$$= \alpha\ \overline{v}_s \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin n\ \alpha\ \pi}{n\ \alpha\ \pi}\ .\ \cos n\omega t \right]$$

$$\alpha = \frac{\theta}{T} = \frac{0{,}388}{1} \quad \text{est le facteur de forme.}$$

On voit ainsi qu'il apparaît une composante continue $V_c = \alpha\ \overline{v}_s$, et l'amplitude du premier harmonique est $v_\omega = 0{,}59\ \overline{v}_s$. La capacité C_1 se charge à travers R_1, avec une constante de temps de 7 s, alors que la constante de temps de décharge est beaucoup plus grande, et on a par conséquent : $V_c > \alpha\ \overline{V}_s$

Deux cellules de filtrage vont assurer l'atténuation des composantes alternatives, il suffit de considérer l'atténuation du premier harmonique, les autres étant atténués encore plus rapidement. On sait que deux cellules RC en cascade atténuent dans le rapport

$$\frac{V_{sortie}}{V_{entrée}} = \frac{1}{R_1\ R_2\ C_1\ C_2\ p^2 + (R_1\ C_1 + R_2\ C_2 + R_1\ C_2)\ p + 1} \quad \text{avec } p = j\omega$$

soit en module

$$\frac{|V_{sortie}|}{|V_e|} = \frac{1}{[(1 - R_1\ R_2\ C_1\ C_2\ \omega^2)^2 + (R_1\ C_1 + R_2\ C_2 + R_1\ C_2)^2\ \omega^2]^{1/2}} \simeq \frac{1}{5650}$$

Nous avons considéré que le pont diviseur constitué par R_3, P_3 et R_4 constitue une charge négligeable devant $1/C_2\omega$.

Ce filtre avait été déterminé en première approximation, en considérant la transmittance égale au produit

$$\frac{1}{1 + R_1\ C_1\ p} \times \frac{1}{1 + R_2\ C_2\ p}$$

ce qui n'est pas tout à fait convenable, puisqu'on ne tient pas compte de la charge de la première cellule, par la suivante. On sait qu'une transmittance $1/1 + jR_1\ C_1\omega$, se comporte comme l'unité aux basses fréquences, et aux fréquences élevées comme $1/jR_1\ C_1\omega$. Le gain logarithmique vaut -log ω RC- la courbe de gain, a comme assymptote la droite de pente - 1 et d'abscisse à l'origine ω RC = 1.

La courbe exacte s'écarte peu des assymptotes. Sur le diagramme de la figure 3.17, on porte en ordonnée l'atténuation en décibels, et en abscisse (sur une échelle logarithmique) la pulsation. Une pente de - 1 est égale à une pente de 20 db par décade. Pour la pulsation $\omega = 2\pi f = 2\ \pi .1$, on trouve une atténuation de 74 db, soit 1/5000 de la valeur initiale.

L'amplitude du premier harmonique est de 3,5 volt environ, aux bornes de P_3 et R_4 en série, il restera donc :

$$V_{\omega 1} \simeq \frac{3{,}5.10^6}{2{,}5.10^5} \simeq 14\ \mu V$$

Le signal de mesure est transformé en une tension continue V_1, qui lui est proportionnelle et qui est atténuée dans le rapport $10{,}5/1150 = 9{,}1\ 10^{-3}$, aux bornes de P_3 et R_4 en série, on a :

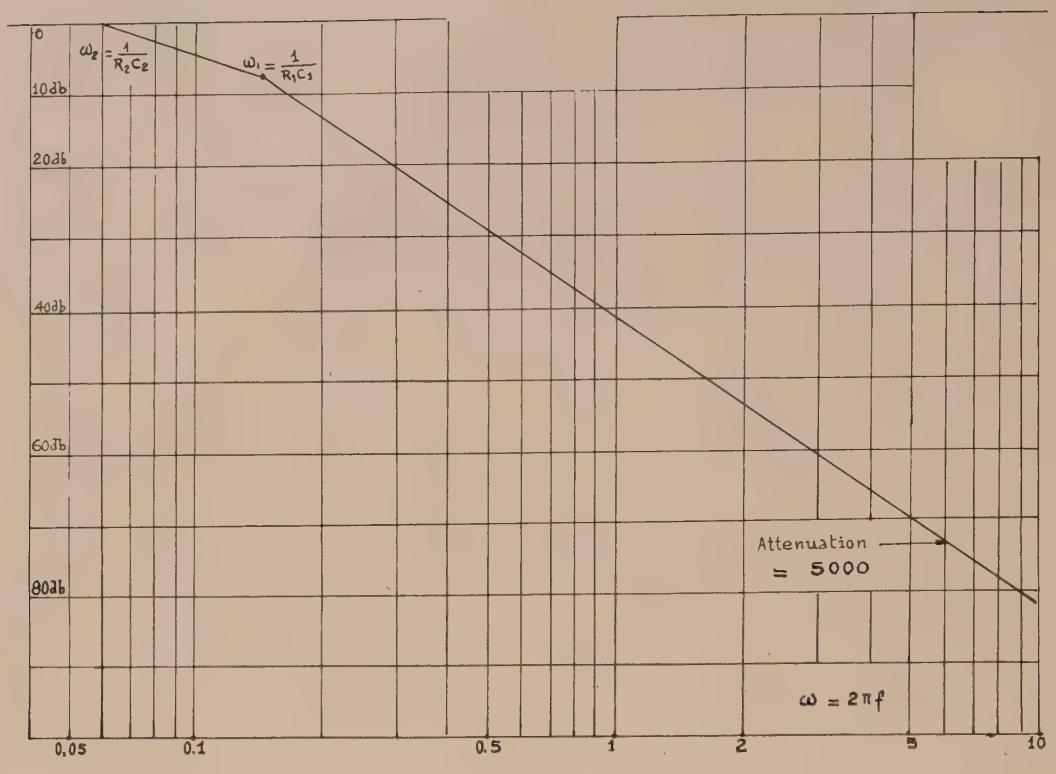


Figure 3-17

$$V_I = 36 \text{ mV}$$

et

$$\frac{V_I}{V_{\omega_1}} > \frac{36.10^3}{14} = 2500$$

il n'y aura donc aucune perturbation sur le calcul de la densité à 0,001 prés.

III.1.3. Calculateur analogique [3-4], [3-5], [3-6]

Nous disposons donc de deux tensions continues, à la sortie des filtres ; l'une proportionnelle à I_o et l'autre à I : $V_I = a\ I$, $V_I = a'\ I_o$. Par un ajustage convenable des potentiomètres de niveau des amplificateurs de voies, et par un ajustage fin de P_3 à la sortie du filtre de voie I, on peut faire a = a' en l'absence de gaz absorbant dans la cuve. Pour faire le calcul de la concentration de façon continue, nous avons donc à effectuer les opérations suivantes :

1/ Calcul du rapport I_o/I.

2/ Calcul de la densité optique $D = \log I_o/I$,

3/ Calcul du rapport D/P_T

4/ Elever au carré le rapport D/P_T, pour obtenir la concentration $C = A(D/P_T)^2$.

Ces calculs sont effectués par deux servomécanismes diviseurs, que nous allons décrire.

1/ Servomécanisme calculateur de la densité

Figure 3.18 - Figure 3.19.

a) Principe

Le schéma de principe est représenté par la figure 3.18 ; la figure 3.19 indique les divers circuits électriques.

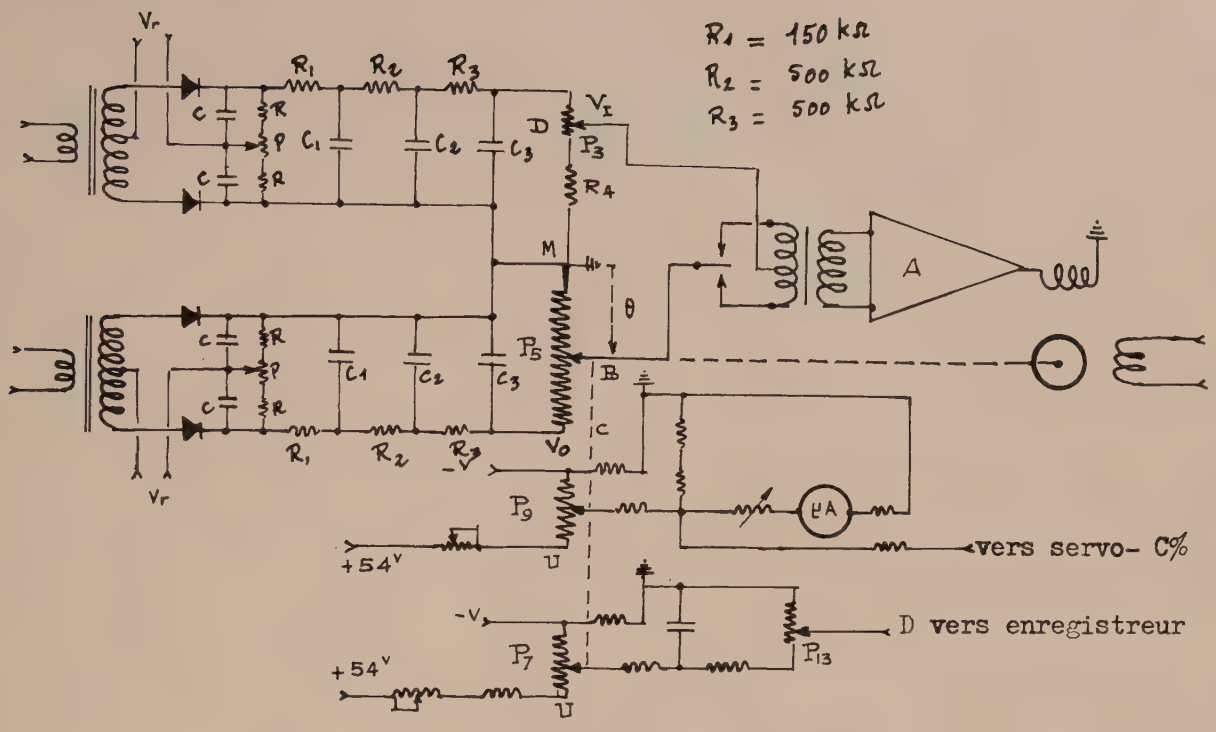


Figure 3-18

Aux bornes du potentiomètre P_5 apparaît la tension $V_{MC} = V_{I_o}$; la tension V_I apparaît aux bornes de R_4 et P_3 en série, on la prélève sur le curseur de P_3 pour l'ajustage fin de D = 0,000 : P_3 est un potentiomètre de 10 tours et 500 Ω, un tour équivaut à D = 0,0025 environ.

Les deux tensions se trouvent opposées, comme l'indique le montage ; leur différence constitue le signal d'erreur.

Pour une valeur quelconque de I, donc de V_I le curseur de P_5 sera déplacé en B de telle façon que

$$V_{MB} = V_I + \varepsilon \qquad \text{d'où} \qquad \varepsilon = V_{MB} - V_I$$

et si ε est très petit $V_{MB} = V_I$. Si P_5 est un potentiomètre linéaire, tel que sa résistance mesurée sur le curseur, soit donnée par la relation

$$r = \frac{\theta}{\theta_m} R_o$$

θ étant l'angle courant qui repère la position du curseur et θ_m l'angle de rotation maximum, on a

$$V_{MB} = \frac{\theta}{\theta_m} V_{I_o} = V_I$$

d'où

$$\theta = \theta_m \frac{V_I}{V_{I_o}}$$

L'égalité $\varepsilon = V_{MB} - V_I$ peut être réalisée en permanence par un moteur ; pour cela un relais modulateur découpe le signal d'erreur à la fréquence de 50 Hz. Cette tension alternative est amplifiée, puis excite l'enroulement de commande d'un moteur diphasé qui est accouplé au potentiomètre, par un joint de Oldham. Les phases des tensions sont combinées, de telle sorte que le sens de rotation, a pour effet de diminuer ε jusqu'à l'équilibre du système ; ε sera l'erreur de

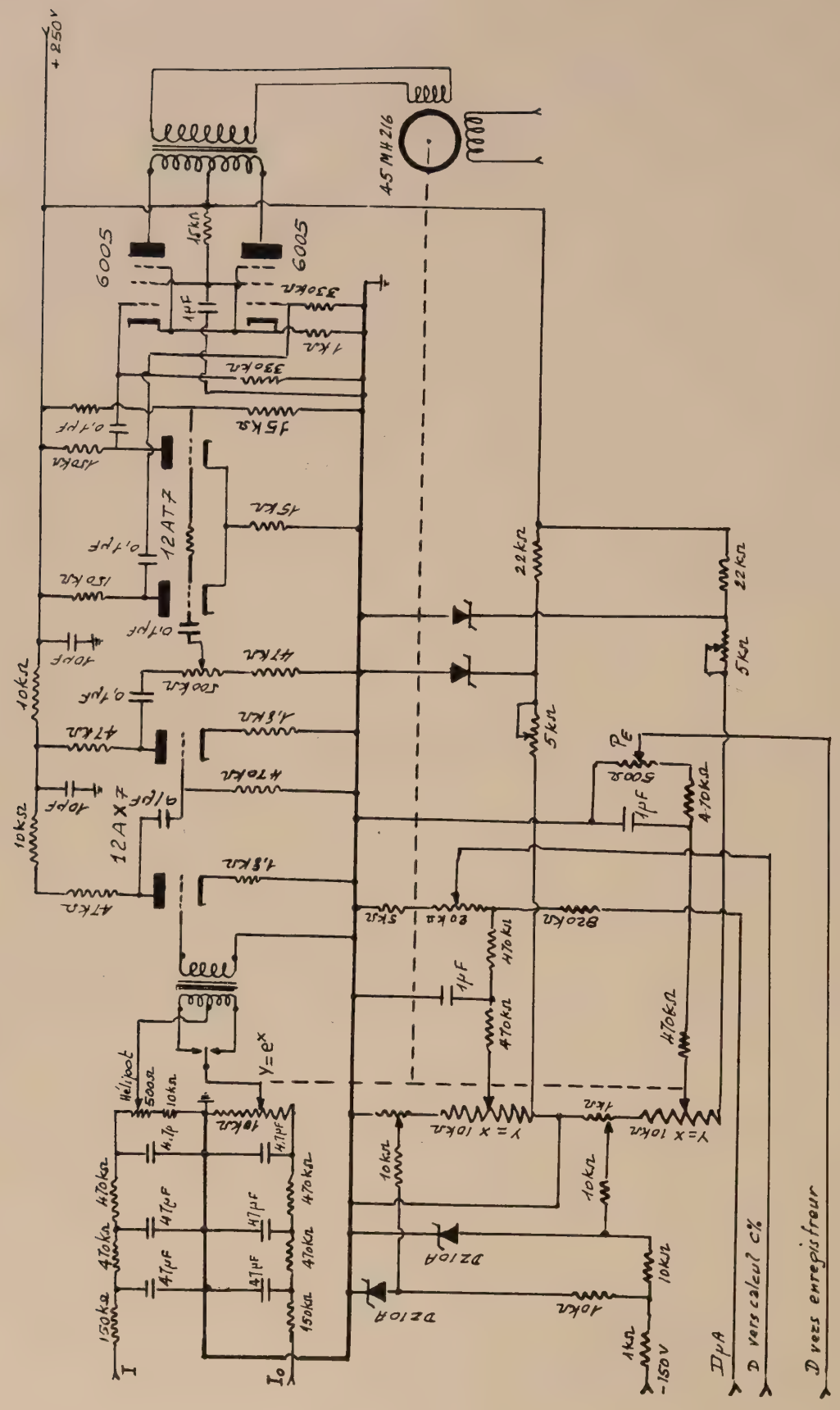


Figure 3-19 - Calcul de D

mesure, que l'on peut rendre négligeable en prenant un gain suffisamment élevé, à condition que le système reste stable, comme nous le verrons par la suite.

Nous pouvons remplacer le potentiomètre linéaire P_5 par un potentiomètre exponentiel $Y = e^x$, dont la résistance mesurée sur le curseur suit la loi $r = K\, e^{a\theta}$. Si $\theta = \theta_m$, $r = R_o$, si $\theta = 0$, $r = R_o/10$ par construction. D'une autre façon pour $\theta = 0, r = K = R_o/10$ d'où pour $\theta = \theta_m$, $a\theta_m = \log_e 10 = 2,302$.

$$a = \frac{2,302}{\theta_m}$$

et

$$r = \frac{R_o}{10}\, e^{2.302\theta/\theta_m}$$

donc

$$V_{MB} = \frac{V_{I_o}}{10} \cdot e^{2.302\theta/\theta_m}$$

$$2,302\,\frac{\theta}{\theta_m} = 2,302 \log 10\,\frac{V_{MB}}{V_{I_o}}$$

$$\frac{\theta}{\theta_m} = 1 + \log\frac{V_I}{V_{I_o}} = 1 - D$$

et finalement

$$D = \frac{\theta_m - \theta}{\theta_m}$$

si $\theta = \theta_m$ $\quad D = 0$

$\theta = 0$ $\quad D = 1$

L'inconvénient du potentiomètre $Y = e^x$, dans la boucle d'asservissement, est sa non linéarité. Dans le cas d'un potentiomètre linéaire on a la relation $V = K_t\theta$, entre la tension et la position angulaire du curseur ; K_t est la raideur de transfert, définie comme le rapport d'une tension à un angle. Dans le cas du potentiomètre logarithmique, nous avons la relation :

$$v = \frac{V_o}{10}\, e^{2.302\theta/\theta_m}$$

Prenons la dérivée, il vient :

$$\frac{dv}{d\theta} = K_t = \frac{2,302}{\theta_m}\, v$$

la raideur de transfert n'a pas une valeur constante :

Pour $D = 0$, $K_t = 11,9$ mv/radian si $v_I = 32$ mV

$D = 0,250$, $K_t = 6,7$ mv/rd

Le moteur d'asservissement répond à une tension de commande, égale ou supérieure à 3 V à 50 Hz. Si nous voulons avoir un seuil de densité inférieur à 0,001, il faut un gain G tel que

$$\varepsilon < 0,002\, V_{I_o} \leqslant 64\ \mu V \quad , \quad \text{si} \quad V_{I_o} = 32\ mV$$

d'où

$$G \geqslant \frac{3}{64.10^{-6}} \simeq 50\,000 = 94\ db$$

Le gain sera réglé pour une valeur de $V_I \simeq V_{I_o}$ -autour de D = 0- point pour lequel K_t est maximum. Ce réglage sera tel que l'on soit juste au-dessous du pompage, on utilisera l'essai qui

consiste à couper la tension de référence, de façon à tourner librement à la main le mécanisme et le potentiomètre, pour le placer par exemple à la valeur D = 0,200 ; ensuite la tension de référence est appliquée, le servomécanisme revient à sa position initiale, sans oscillations apparentes avec une erreur $\Delta D \leqslant \pm 0,001$. Cette opération est identique à un essai avec un échelon de Heaviside.

b) Stabilité

Nous allons examiner les caractères d'un servomécanisme de position, qui est le cas type correspondant à notre servomécanisme diviseur ; cela nous permettra de voir les conditions de stabilité et de précision. Pour cela nous supposerons qu'autour d'une position d'équilibre, le servomécanisme peut être considéré comme étant linéaire.

Un système asservi se présente suivant le schéma de la figure 3.20 ; ce système est caractérisé par :

- Une chaîne directe de puissance ayant un gain G, qui donne un signal de sortie y,

- Une chaîne de réaction de précision, de gain B, dans notre cas il s'agit du potentiomètre $Y = e^x$.

Les signaux d'entrée $x = V_I$ et de retour $By = V_{MB}$, sont comparés par un discriminateur fournissant l'erreur $\varepsilon = x - By, \varepsilon = V_I - V_{MB}$, on a donc $\varepsilon G = y$ d'où en éliminant ε, on tire l'expression de la transmittance, en régime harmonique

$$W(j\omega) = \frac{y(j\omega)}{x(j\omega)} = \frac{G_p(j\omega)}{1 + G_p(j\omega)\ B_p(j\omega)}$$

c'est la transmittance en boucle fermée.

Ce système présente un danger d'instabilité, d'autant plus grand, que le gain G_pB_p de la boucle est plus élevé, c'est-à-dire que la précision est meilleure. Les signaux en parcourant la boucle subissent un déphasage en arrière, croissant avec la fréquence. Si ce déphasage atteint $-180°$, pour une certaine fréquence, le signal de retour s'ajoute au signal d'entrée, au lieu de se retrancher, il y a alors oscillation ou pompage.

Si le système oscille en l'absence de toute action extérieure, donc si $x = 0$ on a $\varepsilon = - B_p y$. Après un tour de boucle, le signal a la même amplitude que son amplitude initiale, avec un déphasage de $\pm \pi$ donc

$$y = G\varepsilon \quad \text{et} \quad \varepsilon = - B_pG_p\varepsilon$$

d'où

$$G_pB_p = - 1$$

En séparant le module et l'argument, on peut écrire

$$|G_pB_p| \ . \ |\underline{\pm 180°}$$

La fréquence de coupure, est la fréquence pour laquelle le gain de boucle est égal à 1, le gain logarithmique est donc nul.

La fonction de transfert d'un système est égale au produit des fonctions de transfert des éléments, figure 3.21.

- La fonction de transfert de l'ampli est égale au gain G_a, les déphasages internes ne jouent que sur la porteuse à 50 Hz,

- La fonction de transfert du moteur diphasé est la fonction :

$$\frac{\theta(p)}{e(p)} = \frac{K_v}{p(1 + T_m\ p)\ (1 + T_e\ p)} \quad \text{avec} \quad p = j\omega$$

La vitesse du moteur Ω et la position angulaire θ, sont liées par la transmittance $1/p$, qui exprime que la position angulaire est l'intégrale de la vitesse. T_m est la constante de temps mécanique, $T_m = |J \frac{\partial \Omega}{\partial \Gamma}$ ou Γ est le couple, $T_m \simeq 0,014$ sec, en toute rigueur il faut ajouter l'influence

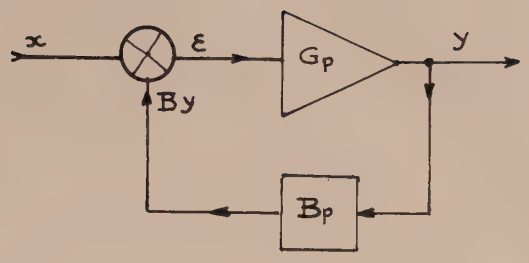


Figure 3-20

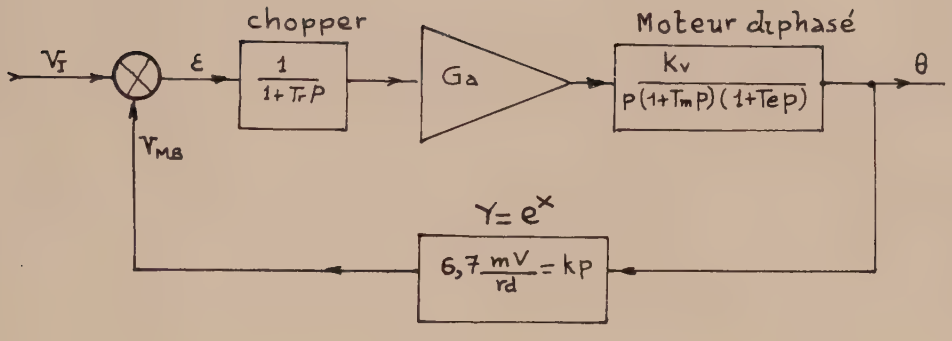


Figure 3-21

du réducteur et des potentiomètres jumelés, mais leur inertie ramenée à l'axe moteur est J_p/n^2, elle a une influence assez faible, n est le rapport de réduction = 1/90. T_e est la constante de temps électrique T_e = 0,036 sec

$$K_v = \frac{\partial \Omega}{\partial e} = 5 \ \frac{\text{radian}}{s \times v}$$

- Le vibreur introduit un faible retard de 2 ms, d'où le terme

$$\frac{1}{0,002\ p + 1}$$

- Au voisinage de D = 0 la fonction de transfert du potentiomètre $Y = e^x$ est $K_p \simeq 7.10^{-3}$ V/rad

- Le rapport de réduction, entre l'arbre moteur et l'axe du potentiomètre est 1/90.

D'où la fonction de transfert en boucle ouverte

$$T_{(p)} = B_{(p)} \cdot G_{(p)} = \frac{K_v\ K_p\ G_a}{p(1 + 0,014\ p)(1 + 0,002\ p)(1 + 0,0036\ p)} \cdot \frac{1}{90}$$

Tous les éléments sont stables et à déphasage minimum (tous les poles sont à parties réelles positives).

Pour une valeur de ω, nous calculons le produit des modules ; l'argument est la somme des arguments d'où le tableau 3.1

Tableau 3.1

$\omega_{rd/s}$	0,5	1	5	10	50	100	300
G(j ω)	40	20	4	2	0,32	0,107	
Arg G(jω) en degrés	- 90	- 91 06	- 95°33'	- 101°18'	- 141°	- 175°38'	- 245°06'

La stabilité sera donc assurée si le déphasage est inférieur à π en valeur absolue à la fréquence de coupure. Il faut avoir cependant une marge de sécurité, ou marge de phase, elle doit être au moins de 45°, pour assurer un amortissement convenable. D'autre part selon le théorème de Bayard-Bode, la pente d'affaiblissement au voisinage de la fréquence de coupure doit être comprise entre - 1 et - 2.

Le diagramme de la figure 3.22 nous montre que le gain doit être limité à 32 db, d'où une marge de phase de 45°.

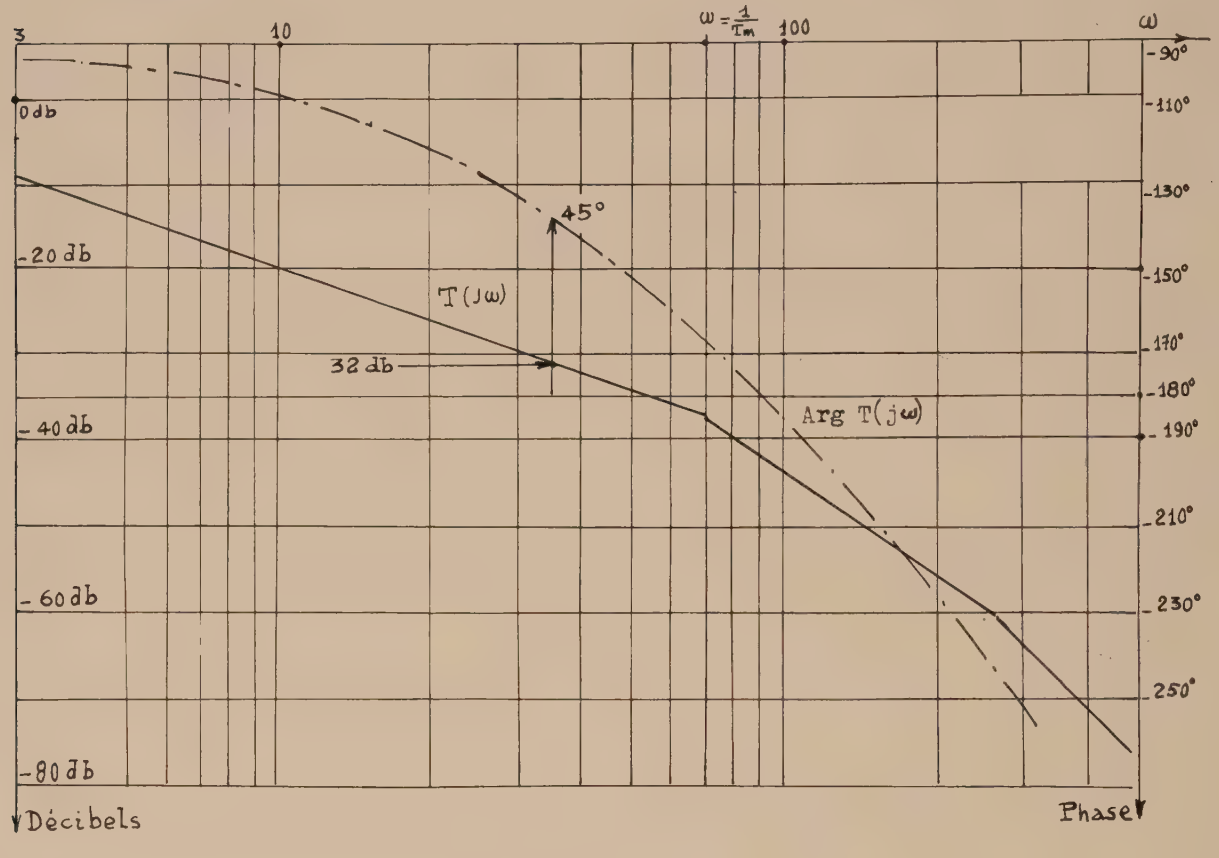


Figure 3-22

On a donc pour les basses fréquences

$$B_{(o)} \cdot G_{(o)} = \frac{G_a \times 5 \times 7.10^{-3}}{p \cdot 90} = \frac{G_a}{p \cdot 2570}$$

c'est l'asymptote de la courbe de gain. L'ordonnée à l'origine est

$$20 \log \frac{G_a}{2570} \; 32 \text{ db} \quad \text{pour} \quad \omega = 1$$

$$\log \frac{G_a}{2570} = 1,6$$

$$\text{donc} \quad \frac{G_a}{2570} = 40 \quad \text{et} \quad G_a \simeq 100\,000$$

C'est une valeur plus grande que le gain $G_a = 50\,000$ nécessaire à assurer la précision $\Delta D < 0,002$. Cependant il faut bien remarquer que si T_m a une valeur plus élevée que celle adoptée, le gain de boucle devra diminuer. Un facteur important pour la stabilité est le rapport de réduction, nos premiers essais avec un rapport 1/36, étaient à la limite de la stabilité pour une précision convenable. Le temps de réponse de l'appareil permet des rapports de réduction plus grand que 1/90.

c) Précision

La fonction de transfert de l'erreur est

$$E_{(p)} = \frac{\varepsilon_{(p)}}{x_{(p)}} = \frac{1}{1 + T_{(p)}}$$

avec $T_{(p)} = B_{(p)} \cdot G_{(p)}$. Si l'on fait subir à l'angle d'entree un échelon unité de transformée de Laplace $x_{(p)} = 1/p$; l'erreur de position stationnaire est donnée par le théoréme des limites

$$\varepsilon_1 = \lim_{t \to \infty} \varepsilon(t) = \lim_{p \to o} p\,\varepsilon_{(p)} = \frac{1}{1 + T_{(o)}}$$

Cette erreur doit donc être théoriquement nulle puisque $\lim_{p \to o} T_{(o)} = \infty$, mais les frottements et les autres causes de non linéarité, peuvent introduire un seuil. En particulier il faut utiliser un montage moteur-potentiomètre qui assure l'alignement des axes, même avec un joint de Oldham.

Nous avons observé dans les meilleures conditions, des erreurs de positionnement < 0,2 % en transmission.

d) Recopie de la densité par un potentiomètre linéaire

La densité est recopiée par un potentiomètre linéaire, jumelé au potentiomètre $Y = e^x$ du servo-diviseur. Il faut remarquer que la densité est nulle lorsque $\theta = \theta_m$, il faut donc monter le potentiomètre de recopie en sens inverse, de façon que $\theta = \theta_m$ sur le potentiomètre de calcul, correspond à $\theta' = 0$ sur le potentiomètre de recopie.

Ce potentiomètre linéaire -avec une conformité de 0,1 %- est alimenté, figure 3.18, sous une tension U_o stabilisée à mieux que 10^{-3} ; $U_o \simeq +35$ V - Disons qu'en fait il y a deux potentiomètres linéaires jumelés, l'un pour la liaison avec le calculateur de concentration et la mesure par un microampèremètre, l'autre pour le circuit d'enregistrement de la densité.

La résistance mesurée sur le curseur du potentiomètre linéaire s'exprime par :

$$r = R_o \frac{\theta'}{\theta'_m}$$

et $\theta' = \theta_m - \theta$. La tension mesurée sur le curseur est donc :

$$v = U_o \cdot \frac{\theta_m - \theta}{\theta'_m} = U_o \cdot D$$

Par construction, il est difficile de réaliser l'égalité $\theta'_m = \theta_m$ et aussi de faire coïncider les extrémités. Pour définir le zéro de densité, le potentiomètre est monté en série avec une résistance de 1 KΩ, et le point de jonction est relié à une tension négative réglable, ce qui permet d'ajuster le zéro de densité.

La tension $v = U_o \cdot D$ est transmise au calculateur de concentration, par un pont de résistances et un potentiomètre d'ajustage, avec une charge telle que la linéarité ne soit pas modifiée :

$$\frac{R_{charge}}{R_{pot}} = \frac{550\ K\Omega}{10\ K\Omega} = 55$$

2/ Servomécanisme calculateur de la concentration - Figures 3.23 et 3.24

Ce servomécanisme reçoit : une tension représentant la densité optique $V_D = V_{AM} = 9$ mV, pour D = 0,090 ; une tension représentant la pression totale $V_{CM} = V_P = 90$ mV, pour 200 Torr. Figure 3.24 . La tension d'erreur est donc $\varepsilon = V_{AM} - V_{BM}$ avec

$$V_{BM} = V_p \frac{\theta}{\theta_m} = V_D$$

d'où

$$\theta = \theta_m \frac{V_D}{V_P}$$

Un potentiomètre parabolique (conformité 0,25 %) $Y = X^2$, dont la résistance mesurée sur le curseur suit la loi

$$r = R_o \frac{\theta^2}{\theta_m'^2}$$

est jumelé au potentiomètre précédent, il est alimenté sous une tension stabilisée à mieux que 10^{-3}, soit $V_o = 29$ V cette tension : d'où la tension $v = V_o \, \theta^2/\theta_m'^2$ mesurée sur le curseur ; et en remplaçant θ par sa valeur, donnée par le servomécanisme qui assure l'égalité $V_P \; \theta/\theta_m = V_D$ en permanence, on a

$$v = V_o \left(\frac{\theta_m}{\theta_m'}\right)^2 \cdot \left(\frac{V_D}{V_p}\right)^2 \equiv A \frac{D^2}{P_T^2}$$

donc v sera une mesure de la concentration.

La figure 3.24 montre le schéma du circuit de mesure, vers un enregistreur de sensibilité 5 mV, et un circuit de mesure avec un microampèremètre à cadre, de sensibilité 10 µA (classe 0,5).

Le montage du servomécanisme est identique au servomécanisme de densité : un relais modulateur découpe la tension d'erreur à la fréquence de 50 Hz ; la liaison avec la grille du premier tube se fait par un transformateur monté avec un circuit magnétique en mumétal. Deux étages à triodes, donnent un gain de 1 000 environ. Un montage différentiel, analogue à celui des amplificateurs de voies, permet l'attaque de l'étage push-pull de puissance. Le gain total est de 150 000, un potentiomètre permet l'ajustage à 50 000 environ.

III.1.4. Précision en calculateur analogique

a) Erreur systématique de réglage sur le centre de la raie

L'erreur due à l'imprécision du calage sur le centre de la raie, introduit une erreur systématique par défaut sur la valeur de la densité calculée. En effet, le réglage s'effectue en cherchant le minimum de I, sur un enregistrement du type représenté par la figure 3.6, qui est lui-même entaché d'une erreur de vitesse due à l'enregistrement.

Une autre manière consiste à ouvrir l'appareil et à faire tourner la came à la main, on enregistre alors la valeur I minimum en agissant sur la vis de réglage.

Dans le premier cas pour D = 0,100 par exemple, ΔI peut être inférieur à 1 mm pour $I \simeq 200$ mm sur le papier d'enregistrement, on a donc $\Delta I/I < 0,5$ %, d'où $\Delta D < 0,0025$.

Dans le deuxième cas on peut faire $\Delta I \leqslant 0,5$ mm, mais on opère en rompant l'équilibre thermique de l'appareil.

Nous verrons au § III.2.3.1.d que l'utilisation d'une lame à faces parallèles annule pratiquement cette erreur.

b) Erreurs par défaut dues à la charge des potentiomètres

Les potentiomètres de recopie sont alimentés à partir d'une tension V, stabilisée à mieux que 10^{-3}, en série avec une résistance ρ - la tension aux bornes $V_o = VR/\rho + R_o$ - mais le potentiomètre a son curseur relié à une résistance R, qui représente la chaîne potentiométrique de liaison avec le calculateur de concentration. Si r désigne la résistance entre masse et curseur, en fait

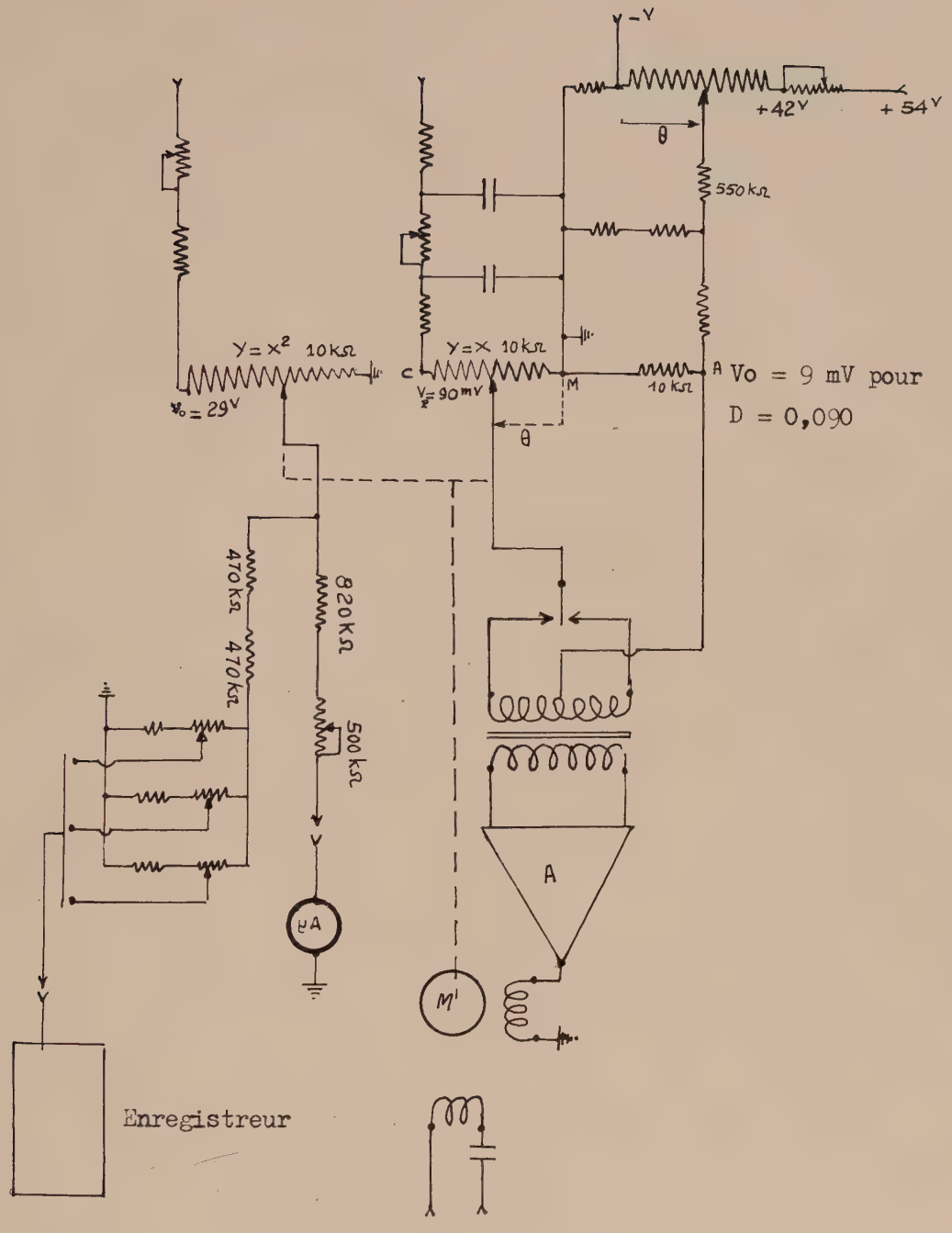

Y = -V
+42V
+54V
θ
550 kΩ
Y = X² 10 kΩ
Y = X 10 kΩ
C
M
A
10 kΩ
Vo = 9 mV pour
D = 0,090
Vo = 29V
θ
470 kΩ
470 kΩ
820 kΩ
500 kΩ
μA
A
M'
Enregistreur

Figure 3-23

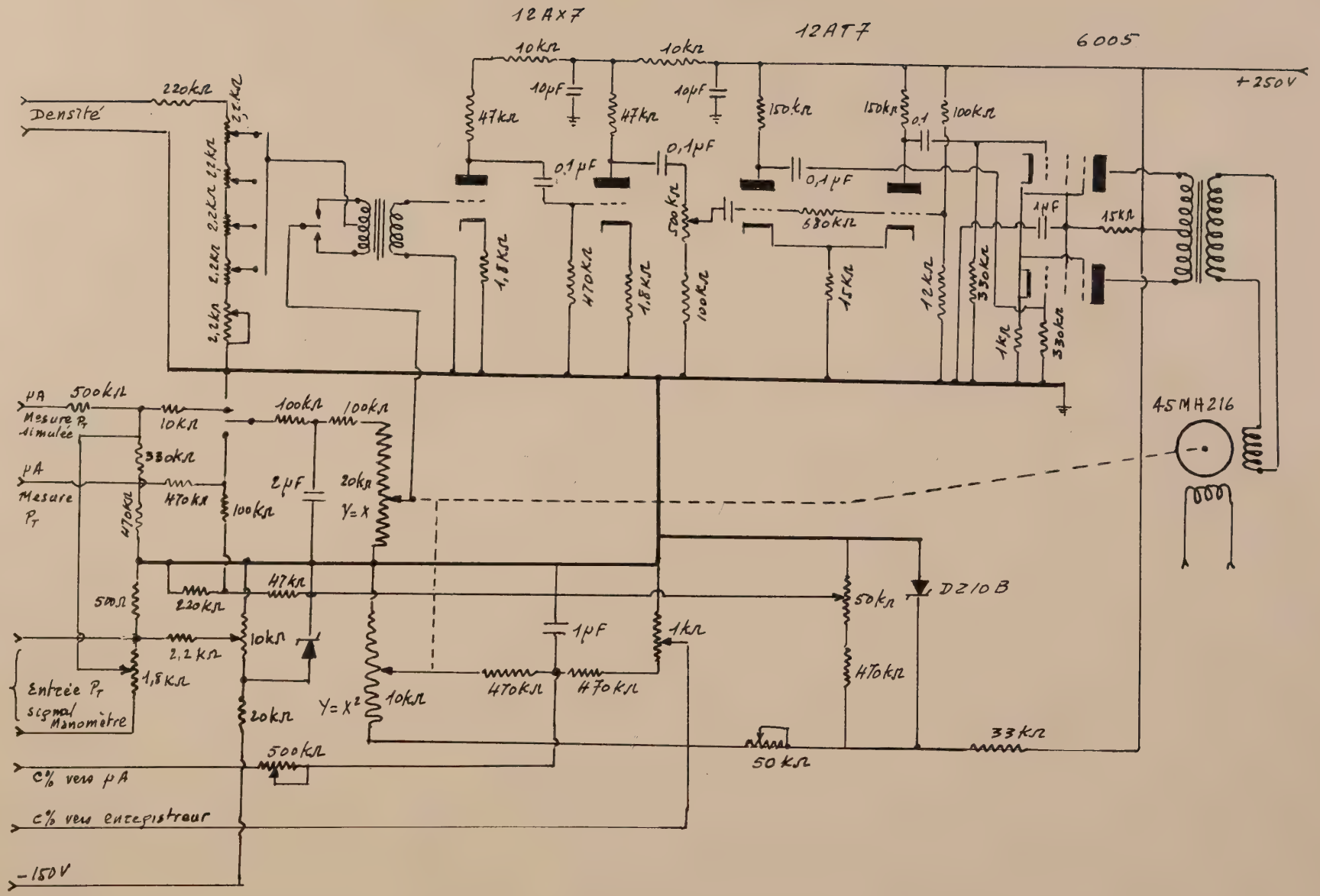


Figure 3-24 - Calcul de C %

$$V_o' = \frac{VR_o'}{\rho + R_o'} \quad \text{avec} \quad R_o' = (R_o - r) + \frac{Rr}{R + r}$$

Prenons R = 550 KΩ ; ρ = 2,8 KΩ, R_o = 10 KΩ on a :

pour	$\theta = \theta_m$	$V_o' = 42,05$ V
	$\theta = \theta_{m/2}$	$V_o' = 42,15$
	$\theta = 0$	$V_o = 42,20$

Si la totalité du potentiomètre représente D = 0,430, une densité de 0,001 est representée par 0,098 V. L'erreur ΔD est donc peu différente de 0,001.

Désignons le rapport $r/R_o = x$ et $c = r/R$; l'erreur due à la charge est :

$$\frac{\Delta v}{v} = 1 - \frac{1}{(1 - x)(1 + c) + x}$$

elle est maximum pour x = 0,5, et a pour valeur dans notre cas Δv/v = 0,5 % d'où

$$\Delta v = \frac{V_o}{2} \times 0,005 = 0,10 \text{ V}$$

ce qui correspond à ΔD = 0,001, d'après la correspondance densité-tension trouvée ci-dessus. On a donc au total une erreur par défaut de

$$\Delta D \simeq 0,002$$

c) Erreurs fortuites

1/ Erreur due à la came et au galet

Nous avons vu au § III.1.1.b que l'amplitude maximum de l'erreur est $\overline{\delta r} = \pm 3,5\ \mu$; nous avons aussi établi que $\Delta I = b\ (\Delta\lambda)^2$, Δλ étant l'erreur correspondant à δr, sur le réglage par rapport à λ_{R_2} au centre de la raie :

$$\Delta\lambda = \frac{2 \cos\alpha . \cos D/2}{n} \frac{\overline{\delta r}}{L}$$

avec L = longueur du bras de commande du réseau. D'où, tous calculs faits, on trouve $\Delta I = \pm 0,5$, c'est une erreur qui reste constante quel que soit I. Donc on a une erreur $\Delta D \simeq 0,002$.

2/ Erreurs de linéarité des amplificateurs I et I_o et des détecteurs

Pour des faibles densités, on peut admettre que l'erreur de linéarité du préampli est négligeable ; elle intervient dans I et I_o et on fait le rapport des deux.

L'erreur de linéarité des voies I et I_o et des détecteurs de phase est estimée en faisant varier le niveau, en agissant sur le potentiomètre de réglage de l'ampli, ou mieux avec un atténuateur à l'entrée des voies ; on examine la variation de densité consécutive -il faut vérifier que le servomécanisme répond bien- on trouve $\Delta D \leqslant 2.10^{-3}$.

3/ Erreur de non conformité du potentiomètre logarithmique

La tension mesurée sur le curseur est $U = U_o\ r/R_o$ mais $r = R_o \exp - 2,302\ D$ d'où

$$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta r}{r} = - 2,302\ \Delta D$$

Par construction $\Delta r/r = 0,25$ % donc $\Delta D = 1,1.10^{-3}\ R_o/r$

Pour	D = 0,100 ,	$\Delta D = 1,8\ 10^{-3}$
	= 0,300 ,	$\Delta D = 2.10^{-3}$

4/ Erreur fortuite totale sur D

Ces diverses erreurs sont indépendantes ; d'où

$$\Delta D \leqslant [(4 + 4 + 4)\ 10^{-6}]^{1/2} = 0,004$$

d) Erreur sur la concentration

1/ Erreur par défaut

De la relation de calcul $C = 1/m^2 r\ .\ D^2/P_T^2$, on tire en supposant m et r bien connus :

$$\frac{\Delta C}{C} = 2\ \frac{\Delta D}{D}$$

L'erreur ΔD = erreur due au réglage sur λ_{R_2} + erreur due à la charge des potentiomètres

$$\Delta D = 0,0025 + 0,002 = 0,005$$

La charge du potentiomètre $Y = X^2$, provoque une erreur $\Delta C/C = 0,5$ %. D'où les résultats avec $m = 19,6.10^{-3}$ $Torr^{-1}$, $r = 0,180$

Tableau 3.2

D	C %	ΔC %
0,050	0,031	- 0,008
0,100	0,35	- 0,03
0,150	0,78	- 0,04
0,200	1,38	- 0,05

De toute façon, cette erreur peut être réduite si l'on règle l'échelle de concentration à partir d'un mélange de concentration connue, mais l'adsorption sur les parois introduit une erreur.

2/ Erreurs fluctuantes

En fait, les fluctuations observées sur les enregistrements de densité sont toujours $\leqslant \pm 0,002$, ce qui donne des valeurs ΔC environ moitié de celles du tableau 3.2.

III.1.5. Réglage des échelles de densité et concentrations

1/ Echelle de densité

Pour effectuer le réglage des échelles de densité, la mesure de D étant faite avec un microampèremètre ou un enregistreur, la résistance de cathode de l'étage de sortie du préamplificateur est remplacée par un potentiomètre de précision de 10 Tours, type hélipot de conformité 0,1 %. Ce potentiomètre est monté avec un mécanisme compte-tours Beckman, qui permet de mesurer 1 000 points. Le sommet du potentiomètre est relié à la voie I_o, le curseur à la voie I.

Il est donc possible de réaliser ainsi des rapports I_o/I, avec une précision absolue $\Delta I \simeq 10^{-3}$.

La densité est mesurée :

- par un microampèremètre de sensibilité 10 μA, de classe 0,5, avec un cadran de 130 mm, représentant une échelle de 0 à 0,500 - D = 0,001 est représentée par 0,26 mm,

- par un potentiomètre automatique enregistreur, sur une échelle de 250 mm, pour D de 0 à 0,250 - $\Delta D = 0,001$ est ici représentée par 1 mm.

Le mécanisme est placé sur la valeur 1000, les niveaux I et I_o sont rendus égaux, en l'absence de gaz absorbant dans la cuve.

Par l'intermédiaire du potentiomètre de réglage fin P_3 figure 3.18, le curseur du potentiomètre $Y = e^x$ est positionné avec une marge de 1°, de façon telle qu'une perturbation n'oblige pas le servomécanisme à faire un tour complet. Les contre-tensions des potentiomètres Y = X, sont

ajustées de telle manière que les tensions entre curseur et borne masse soit nulles : ces potentiomètres sont alimentés sous + 40 V environ ; à l'aide d'un millivoltmètre, on peut ajuster le zéro à 4 mV près, ce qui donne une erreur de 1/10 000.

Le rapport $I_o/I = 1\,000/794$ est affiché, sur le mécanisme à 10 tours, en le positionnant sur 794,3 ce qui donne une densité vraie :

$$D = \log \frac{I_o}{I} = \log I_o - \log I = 3 - 2,8998 = 0,101_2$$

L'aiguille du microampèremètre est positionnée sur la division 101, en agissant sur le potentiomètre $P_{\mu A}$. De même l'aiguille de l'enregistreur est déplacée sur le repère 101 mm, en agissant sur le potentiomètre P_ε. La valeur 1 000 est affichée, ce qui permet de vérifier le zéro.

Les valeurs D = 0,010, 0,050, 0,150, 0,200 sont vérifiées.

2/ Réglage de l'échelle de concentration

La deuxième voie du potentiomètre enregistreur, utilisé pour la mesure de densité, est branchée sur la sortie concentration.

Connaissant la valeur $m = D_o/p$ et la constante r du mélange gazeux à analyser, il suffit de prendre une valeur D = 0,100 par exemple et une pression P_r = 200 Torr, représentée par une tension de 90 mV aux bornes du potentiomètre de calcul ; le calcul numérique de la valeur de C, par la relation

$$C = \frac{1}{m^2\ r} \cdot \frac{D^2}{P_r^2}$$

donne la valeur, sur laquelle il faut ajuster la plume de l'enregistreur. La densité D est affichée selon le procédé décrit au § III.1.5.1 ci-dessus. Nous avons travaillé avec une cuve de 9,90 cm de trajet optique, d'où une valeur de $m = 8,50.10^{-3}$ $Torr^{-1}$, donc C = 3,83 % et si l'on transpose pour une cuve de 50 cm, on aurait C = 0,765 %.

L'appareil est ainsi en ordre de marche.

III.1.6. Résultats et conclusion provisoire

Cette étude nous a permis de préciser et de mettre au point tous les éléments constitutifs d'un analyseur automatique de gaz.

Les lois tirées de la théorie de l'absorption, par une raie Lorentzienne sont vérifiées. En particulier nous avons vérifié la relation $D_o = mp$, en utilisant une cuve amovible, remplie et vidée sur une rampe à gaz séparée.

La loi $C = 1/m^2r\ .\ D^2/P_r^2$ a été vérifiée de la même façon.

Plusieurs enregistrements de longue durée -plus de 400 heures de fonctionnement continu- nous ont montré la fidélité de l'appareil : $\Delta D = \pm 0,002$, pour D = 0,125 et $\Delta C = \pm 2.10^{-4}$ molaire.

Le principe proposé est utilisable. A la suite de ces résultats obtenus sur la maquette de laboratoire, la construction d'un prototype a été décidée.

La partie la plus délicate est le monochromateur et le banc d'optique ; afin d'avoir un appareil robuste nous avons envisagé un montage compact, à partir d'un monochromateur Czerny-Turner, de déviation inférieure au montage de Pfund et par conséquent moins encombrant.

III.2. ETUDE D'UN PROTOTYPE

La partie principale de l'étude du prototype a porté sur le monochromateur et le montage auxiliaire en spectrophotomètre.

L'électronique et le calculateur n'ont subi que des amènagements d'interconnexion et de liaison à un tableau de contrôle.

III. 2. 1. Monochromateur Czerny-Turner

Depuis que Fastie, en 1952 [3-7], a repris l'étude du montage d'Ebert, celui-ci a été très utilisé dans l'infrarouge, soit dans le cas particulier Ebert-Fastie, soit dans le cas du montage de Czerny-Turner [3-10], [3-11].

L'étude des aberrations se fait en plaçant le réseau dans l'ordre 0, et en l'assimilant à un miroir ; c'est le réseau qui limite l'étendue du faisceau, c'est donc lui qui est la pupille du système. La symétrie est telle que la coma est éliminée.

L'astigmatisme est dû à l'incidence oblique, il est proportionnel à D^2. (D est l'angle de déviation). Fastie a montré que l'astigmatisme est corrigé en utilisant des fentes courbes, placées sur le cercle de rayon :

$$\rho_0 = \frac{1}{2} R \sin \frac{D}{2}$$

R est le rayon de courbure du miroir d'Ebert.

Si le réseau est placé dans le plan focal, la tache de diffusion est très importante, mais on montre [3-8], [3-9] que si le réseau est monté à la distance OR du centre de courbure, telle que $OR = R/\sqrt{3}$, la tache de diffusion devient pratiquement égale à la tache de diffraction, limitée à son premier minimum.

1/ Description du monochromateur - Figure 3. 25

Le monochromateur est monté sur un socle en fonderie d'alliage léger, à grand module d'inertie. La source S, et l'optique d'éclairage -lentilles L_1 et L_2- de la fente d'entrée, ainsi que la cuve de mesure, sont montées le long du monochromateur, de façon à obtenir un ensemble compact et rigide. La cuve a un trajet optique de 50 cm.

La lentille L_1 de diamètre 45 mm et de $f_1 = 140$ mm donne un faisceau sensiblement parallèle qui traverse la cuve. La lentille L_2, de diamètre 45 mm et $f_2 = 280$ mm (ces lentilles sont en quartz d'indice $n = 1,429$ pour $\lambda = 2,5\ \mu$), forme l'image du filament source, sur la fente d'entrée par l'intermédiaire de deux miroirs M_1 et M_2 plans, à 45° de l'axe. Un barillet monté à l'avant de la fente d'entrée, porte un filtre au germanium traité pour $\lambda = 2,5\ \mu$ et une lentille de champ de $f = 180$ mm, qui forme l'image du diaphragme D de dimensions 25×25 mm sur le réseau.

Le miroir d'Ebert a été scindé en deux parties M et M' de $\phi = 90$ mm et $f = 500$ mm, d'où une ouverture à f/5,5.

Le réseau est monté de telle façon que son centre soit à $R/\sqrt{3}$ du centre de courbure du miroir d'Ebert, soit à $R(1/\sqrt{3} - 1/2) = 77$ mm en avant du plan des fentes, qui sont elles-mêmes tangentes au cercle

$$\rho_0 = \frac{1}{2} R \sin \frac{D}{2} = 69,5 \text{ mm}$$

Par construction l'angle de déviation est $D = 16°$.

Une lame à faces parallèles, en silice de 5 mm d'épaisseur, est placée dans le faisceau de sortie, à 50 mm de la fente.

La hauteur des fentes est de 10 mm, on a négligé la courbure : largeur de la fente d'entrée $x = 0,18$ mm, de sortie $x = 0,20$ mm.

Un disque à fentes, entraîné par un moteur synchrone, module le faisceau lumineux à 500 Hz. Le disque tourne à 2 mm en avant du filtre au germanium. Une source auxiliaire S_2 et une photodiode, placées de part et d'autre donnent le signal de référence.

Une cellule au PbS montée directement dans le faisceau de sortie, à 40 mm de la fente, détecte l'énergie transmise.

L'exploration de la raie de vibration-rotation est toujours effectuée par un dispositif levier-came, mais dans ce cas la came agit directement sur le bras de commande du réseau, par l'intermédiaire d'un roulement à billes, servant de galet fixé à l'extrémité du bras : longueur d'action $l = 350$ mm.

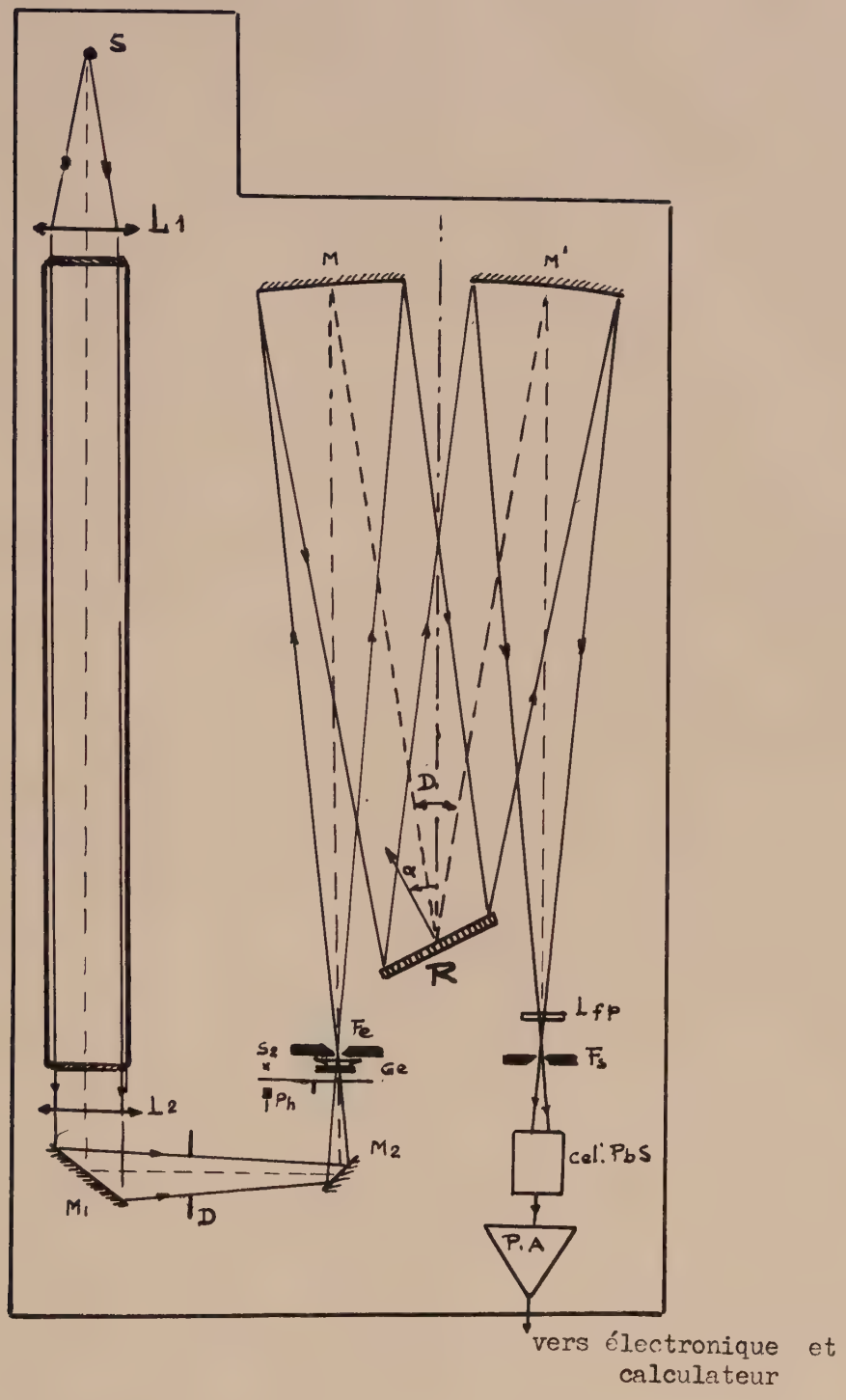


Figure 3-25 - Monochromateur Schéma optique

Une tige de commande se visse dans un écrou fixe, au pas de 0,5 mm, elle agit sur le bras de commande du réseau à 255 mm de l'axe. Cette tige, actionnée à la main, par l'intermédiaire d'un bouton fixé en bout, permet l'exploration sur 1000 Å environ, vers les grandes longueurs d'ondes.

La précision de la came est identique à celle définie sur le montage de Pfund, les rayons sont : $r_1 = 29,598 \pm 0,002$, $r_o = 30,000 \pm 0,002$, $r_2 = 30,515 \pm 0,002$ (dimensions en mm).

2/ Largeur spectrale de la fonction d'appareil

Nous avons la même relation

$$\sin \alpha = \frac{n\lambda}{\cos D/2}$$

que pour le montage de Pfund, avec D = 16°.

$$\cos D/2 = 0,990 \qquad \text{d'où} \qquad \sin\alpha = 0,371 \qquad \text{et} \qquad \alpha = 18°30'$$

$i = \alpha - D/2 = 10°30'$ $r = \alpha + D/2 = 26°30'$. La largeur spectrale de l'image de la fente d'entrée, dans le plan de la fente de sortie est

$$\delta\lambda = \frac{x_1 \cos i}{nf}$$

Le réseau, est un réseau Baush et Lomb de 300 tr/mm, l'angle de blaze = 17°27' pour $\lambda = 2,0\ \mu$, sur support de diamètre $\emptyset = 110$. Pour une fente de largeur $x_1 = 0,18$ mm :

$$\delta\lambda = 11,8\ \text{Å} \qquad \text{ou} \qquad \delta\nu = 1,96\ \text{cm}^{-1}$$

ce qui représente une résolvance de 2080. La largeur de la tache de diffraction dans le plan de la fente de sortie est

$$d = f\varepsilon = 500 \times 3,2.10^{-5} = 0,016 \text{ mm}$$

la largeur de fente réduite est supérieure à 10, en effet, la largeur de la fente de sortie est

$$x_2 = x_1' = \frac{x_1 \cos i}{\cos r} = 0,198 \text{ mm}$$

3/ Calcul de la came

Le bras de commande a une longueur l = 350 mm, l'angle de rotation est donné par

$$\Delta\alpha = \frac{n\,\Delta\lambda}{2 \cos\frac{D}{2} \cos\alpha}$$

Nous réduirons l'intervalle d'exploration à

$\lambda_{R_2} + \Delta\lambda = 24\ 537 + 92$ Å, d'où $\Delta\alpha_1 = 1,471\ 10^{-3}$ rad et $\Delta r = 0,515$ mm

$\lambda_{R_2} - \Delta\lambda = 24\ 537 - 72$ Å, d'où $\Delta\alpha_2 = 1,148\ 10^{-3}$ rad et $\Delta r = 0,402$ mm

L'exploration s'effectue donc sur $\lambda_{B'}$ et $\lambda_{A'}$, comme il est indiqué sur la figure 3.3. Le rayon de la came, correspondant à la fonction d'appareil centré sur λ_{R_2} est pris égal à

$$r = 30,000 \text{ mm} \pm 0,002$$

4/ Plage de réglage, donnée par la lame à faces parallèles

Une variation angulaire $\Delta\beta$ du faisceau de sortie, donne un déplacement $\Delta\alpha$ dans le plan de sortie, tel que

$$f \cdot \Delta\beta = \Delta x$$

A une variation Δr de l'angle de diffraction, correspond un déplacement spectral $\Delta\lambda$ tel que :

$$\Delta r = \frac{n\ \Delta\lambda}{\cos\ r}$$

d'où un déplacement Δx, dans le plan de la fente de sortie : $\Delta x = f\ r$

Si β est l'inclinaison moyenne du faisceau incident sur la lame à faces parallèles, la distance entre le rayon incident et le rayon réfracté est $d = e/\cos\gamma[\sin(\beta - \gamma)]$ γ étant l'angle de réfraction, si β et γ sont petits : $d \simeq e\beta(1 - 1/n)$.

D'où

$$\Delta\lambda = \frac{\cos\ r}{fn} \cdot e\beta\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

L'indice de la silice pour $\lambda = 2{,}5\ \mu$ est $n = 1{,}429$

$$\Delta\lambda = 89\ \beta\ \text{Å}$$

Par construction $\beta = 15°$ d'où $\Delta\lambda \simeq 22$ Å.

5/ Flux lumineux transmis et luminosité

Un calcul en tous points analogue à celui du § III.1.1.c donne :

Flux transmis $F_s = 1{,}1\ \mu W$

Luminosité $\mathcal{L} = 13\ 10^{-5}\ cm^2.sd$

La réduction de luminosité est due aux fentes de 1 cm au lieu de 1,5 cm de hauteur, l'ouverture est un peu plus faible.

III.2.2. Organisation de l'appareil - Figures 3.26 et 3.27

Les divers éléments montés sur des tiroirs standards, sont assemblés dans une baie, qui porte à sa partie supérieure un tableau de contrôle. Un microampèremètre de sensibilité 10 μA (classe 0,5) et un potentiomètre enregistreur standard européen 144 × 144, sont encastrés sur le tableau de commande.

Un premier contacteur permet de mesurer avec le microampèremètre monté en voltmètre :

- l'amplitude du signal à l'entrée des amplificateurs de voie
- la densité optique D = échelle 0 à 0,250
- la pression simulée : P_T = 200 Torr, par une tension fixe
- la pression totale : échelle 0 à 500 Torr
- la concentration : échelle 0 à 2,5 %.

Un deuxième contacteur permet d'enregistrer :

- les raies R_1, R_0... l'appareil est alors branché en spectromètre. La vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur est multipliée par 60, l'enregistreur reçoit le signal détecté sur le pont de phase I, qui est alors déconnecté du filtre à grande constante de temps. Les signaux de synchronisation sont interrompus, la porte I est ouverte en permanence. La phase de référence du moteur diphasé du servomécanisme de D est coupée. Dans ces conditions, si l'on fait tourner à la main la commande du réseau on obtient d'abord le spectre d'exploration, figure 3.28 et ensuite la raie R_1,

  - la densité : échelle 0 à 0,250
  - la pression
  - la concentration

Un troisième contacteur, monté sur le servomécanisme diviseur calculant la concentration, sélectionne trois échelles de concentration 1 %, 0,5 %, 0,25 %.

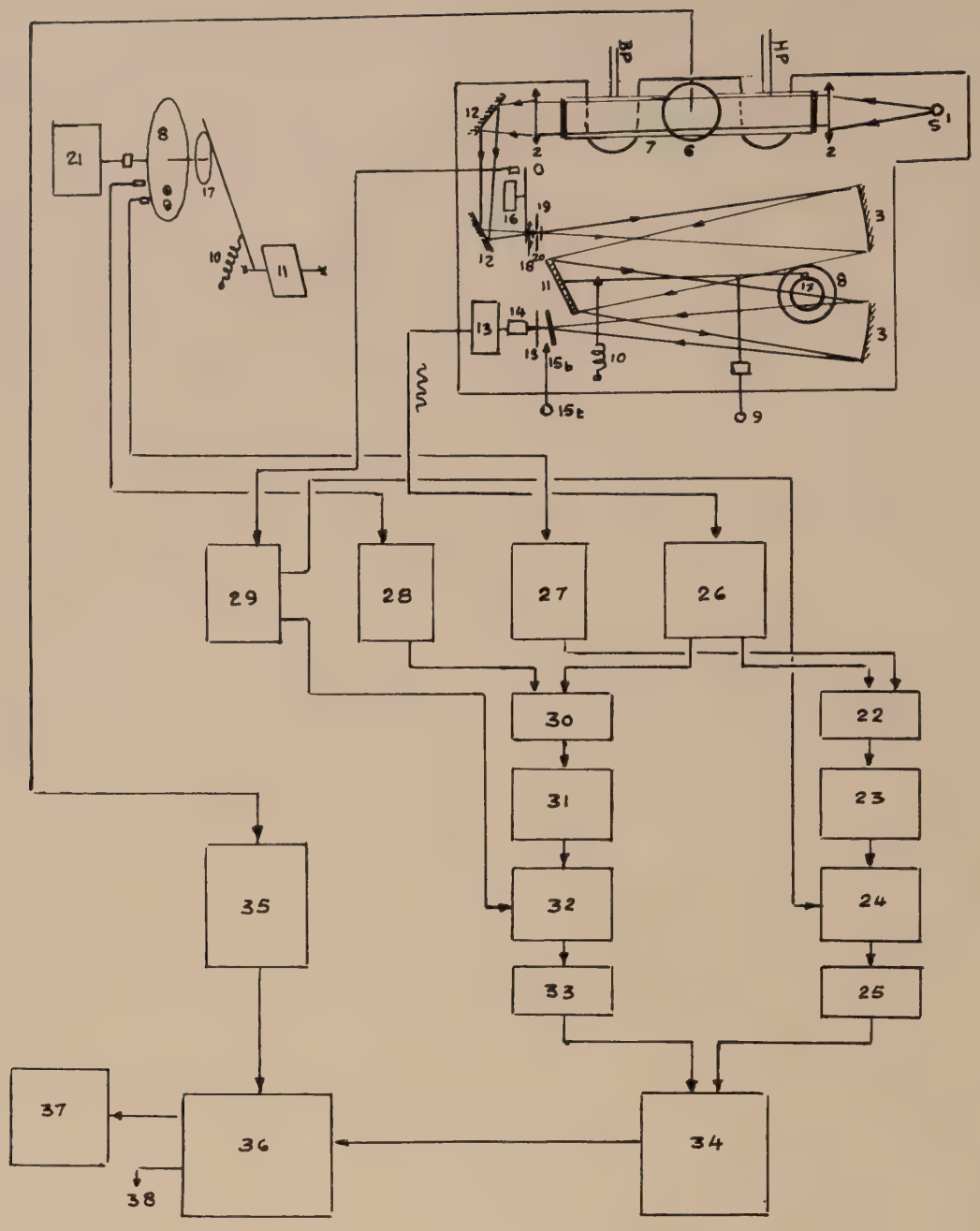


Figure 3-26

- Schéma synoptique d'un prototype

1 Source
2 Lentille d'entrée
3 Miroirs
4 Synchro I
5 Synchro I_u
6 Capteur de pression
7 Cuve
8 Disque d'analyse
9 Exploration manuelle
10 Ressort de rappel du réseau
11 Réseau 300 tr/mm
12 Miroirs d'entrée
13 Preampli
14 Détecteur PbS
15 Fente de sortie
15b Lame à faces parallèles
15t Ajustage de la lame
16 Moteur du modulateur
17 Came à quatre secteurs
18 Fente d'entrée
19 Filtre au Ge
20 Lentille de champ
21 Moteur de la came
22 Porte
23 Ampli I
24 Détecteur de phase
25 Filtre R.C.
26 Ampli commun
27 Bascule I
28 Bascule I_o
29 Ampli de référence
30 Porte
31 Ampli I_o
32 Détecteur de phase
33 Filtre RC
34 Servo-calcul de $D = \log \frac{I_o}{I}$
35 Transmission de P_T
36 Servo-calcul de $c = A \frac{D^2}{P_T^2}$
37 Enregistreur
38 Vers enregistreur extérieur

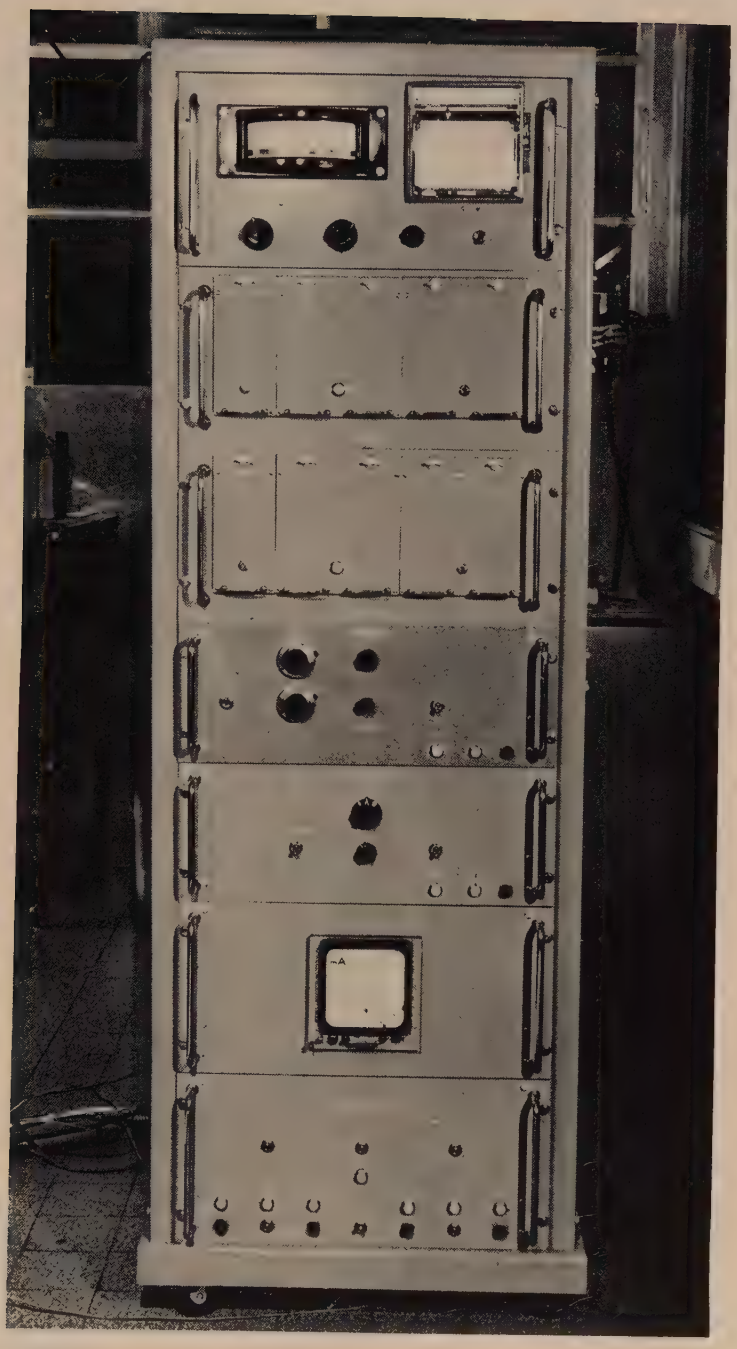


Figure 3-27 - Tableau de contrôle et enregistreur. Electronique et Calculateur

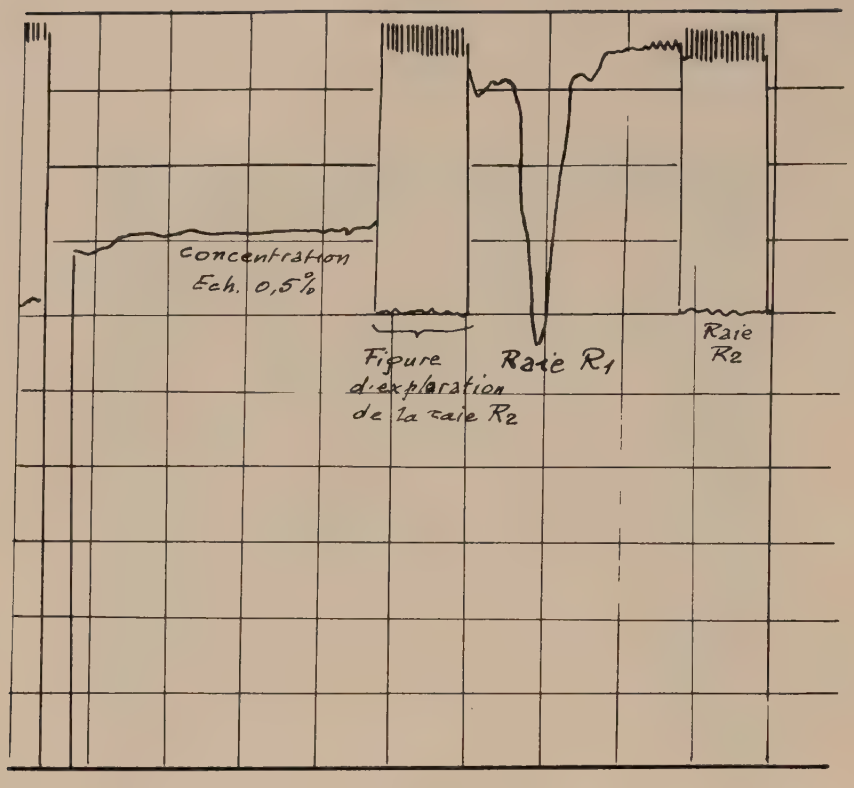


Figure 3-28

III. 2. 3. Résultats

1/ Etude du fonctionnement de l'appareil

a) Relevés des tensions et des formes des signaux

Les valeurs et les formes relevées sont portées sur les schémas des montages électroniques.

b) Réglage et vérification de l'échelle de densité

Il s'agit de la densité lue sur le microampèremètre, qui est branché sur le même circuit que l'entrée du calculateur de concentration.

Cette vérification précédée par le réglage de l'étendue se fait comme il a été dit au § III. 1. 5. 1 à partir d'un potentiomètre 10 tours qui donne 1000 points. On règle le zéro puis le point D = 0,100 pour I = 794,3 d'où le tableau III. 3.

c) Contrôle de l'ensemble de calcul : P_T = 200 Torr

Les échelles sont réglées selon le procédé exposé au § III. 1. 5. 1.

Les densités sont affichées à partir du potentiomètre 10 tours, ce qui donne les résultats du tableau III. 4.

Le calculateur de concentration essayé seul, en affichant la densité sur le microampèremètre -en tournant à la main le moteur de densité, dont la phase de référence est coupée- donne les résultats du tableau III. 5.

L'erreur absolue ΔC est toujours inférieure à 3.10^{-4} molaire.

d) Action de la lame à faces parallèles

La tige de commande de la lame à faces parallèles est vissée de 1 tour en 1 tour, et chaque fois la densité calculée par l'appareil est lue sur le cadran du microampèremètre. On trace ainsi

Tableau III. 3

I	D vraie	D lue sur le μ amperemètre
1000	0,000	0,000
794,3	0,100	0,100
977,3	0,010	0,010
955	0,020	0,021
933,3	0,030	0,031
912	0,040	0,0415
871	0,060	0,0615
831,8	0,080	0,0805
794,3	0,100	0,101
708	0,150	0,152
631	0,200	0,205
1000	0,000	0,002

Tableau III. 4

I	D vraie	D lue		$C = \frac{1}{m^2 r} \frac{D^2}{P_\tau^2}$	C % calculée	
		pour I décrois.	pour I croissant	Calcul numérique	I décroissant	I croissant
1000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
955	0,020	0,020		0,0125	0,010	0,010
933	0,030	0,031	0,032	0,0275	0,030	0,035
912	0,040	0,041	0,042	0,047	0,050	0,060
871	0,060	0,0605	0,062	0,110	0,120	0,130
831,8	0,080	0,080	0,080	0,205	0,207	0,210
794,3	0,100	0,101	0,100	0,315	0,350	0,330
776,3	0,110	0,115	0,111	0,395	0,425	0,40
758,6	0,120	0,120	0,120	0,47	0,465	0,465

Tableau III. 5

D	0,085	0,100	0,110	0,130	0,150	0,160	0,174
C %	0,25	0,35	0,42	0,58	0,75	0,85	1
$D^2 . 10^4$	72,2	100	121	169	225	256	302,7
$C = \frac{1}{m^2 r} \cdot \frac{D^2}{P_\tau^2}$	0,249	0,33	0,40	0,56	0,745	0,848	1

le profil de la raie R_2 tel qu'il résulte des produits de convolution. La figure 3.29 montre les résultats obtenus.

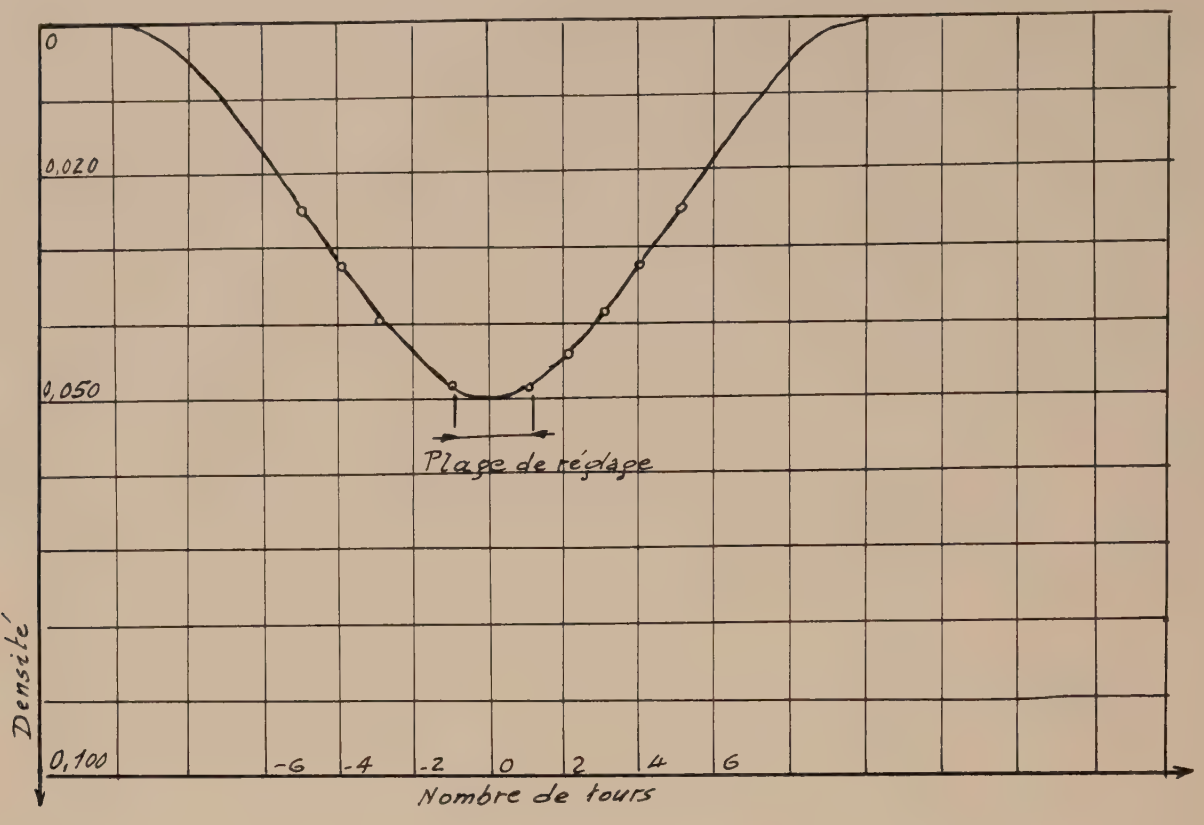


Figure 3-29

e) Influence de la tension de référence sur la densité

Tension de référence en V eff	140	110	100	80	50
Densité	0,075	0,075	0,075	0,075	0,065

f) Influence de la tension d'alimentation

Le tableau III.6 ci-dessous montre qu'il est nécessaire d'alimenter l'appareil sous tension stabilisée : un régulateur 220 V, 500 VA convient très bien.

Tableau III.6

V eff Alimentation générale	D sur le µA	I mA Capteur pression alimenté en 110 V par transfo-abaisseur	C % Enregistreur
204	0,091	2,72	0,29
207	0,091	2,72	0,30
212	0,096	2,73	0,315
218	0,097	2,74	0,325
222	0,0100	2,74	0,345
228	0,102	2,74	0,355

g) Mesure de $m = D_o/p$ - Vérification de la loi linéaire : $D_o = mp$

La cuve de mesure est reliée à une rampe à gaz métallique, permettant d'introduire du gaz acide fluorhydrique purifié. Un manomètre de précision, de sensibilité 0 à 10 Torr, est monté sur la cuve. L'ensemble a été pompé -vide statique $< 10^{-3}$ Torr- Un rinçage à l'acide fluorhydrique a été effectué, suivi d'un nouveau pompage. La cuve peut être isolée par deux vannes métalliques. Pour chaque valeur de pression introduite, on attend la stabilisation ; la raie R_1 est tracée sur le papier d'enregistrement. La densité D_{R_2} calculée par l'appareil, est lue sur le cadran du micro-ampèremètre, d'où le tableau III.7.

La figure 3.30 tracée à partir de ce tableau donne une pente

$$m = 19,5.10^{-3} \text{ Torr}^{-1} \text{ pour la raie } R_2$$

$$m = 21,1.10^{-3} \text{ Torr}^{-1} \text{ pour la raie } R_1$$

En comparant les figures 3.30 expérimentale et 2.3 obtenues par les calculs de convolution exposés au § II.1.6.c, nous avons dans le cas théorique, une résolvance R = 2040 et $m = 18,5.10^{-3}$ Torr^{-1}, dans le cas expérimental, R = 2080 et $m_{R_2} = 19,5\ 10^{-3}$ Torr^{-1}, ce qui nous permet de dire que les deux résultats sont assez bien concordants ; pour améliorer la concordance il faudrait prendre une valeur de a ($\Delta\nu = ap$) légèrement plus forte.

Tableau III.7

t H, mn	P_{HF} Torr	D_{R_2} µA	D_{R_2} explo	D_{R_1}	$m_{R_2}\ 10^{-3}$ Torr^{-1}	$m_{R_1}\ 10^{-3}$ Torr^{-1}
12,58	1,25					
13,00	1,1	0,023				
13,52	1,1	0,023		0,027		
14,12	1,9	0,036				
14,17	1,9	0,037		0,043	19,5	22,6
14,23	3,35	0,064			19,1	
14,27	3,35	0,065	0,057	0,074	19,4	22
14,33	4,2	0,79			18,8	
14,39	4,2	0,080	0,074	0,090	19,1	21,5
14,46	5,2	0,100			19,2	
14,50	5,2	0,101	0,100	0,114	19,4	21
14,55	6,6	0,129				
15,05	6,55	0,129				
15,15	6,65	0,129	0,124	0,142	19,7	22
15,20						
15,23	7,6	0,148	0,149		19,5	
15,27	7,55	0,149	0,149	0,167	19,7	22
15,30	8,55	0,166	0,162			
15,44	8,50	0,166	0,162	0,189	19,5	22,1
15,46	9,3	0,182				
15,54	9,3	0,182	0,182	0,206	19,6	22,3

2/ Essais avec un mélange acide fluorhydrique azote

a) Rampe à gaz

La cuve est montée avec un manomètre à transmission électrique, de façon à introduire la pression totale P_T dans le calculateur. La cuve est raccordée aux canalisations d'une rampe à gaz, permettant la fabrication d'un mélange HF-N_2, préparé dans un récipient en monel de 3 litres. L'azote a été pris comme type de gaz porteur facilement manipulable, le flux gazeux d'azote est desséché à travers un tamis moléculaire.

Les canalisations sont montées suivant le schéma, figure 3.31 ; la photographie de la figure 3.32 montre le monochromateur et la cuve surmontée du capteur de pression. La figure 3.33

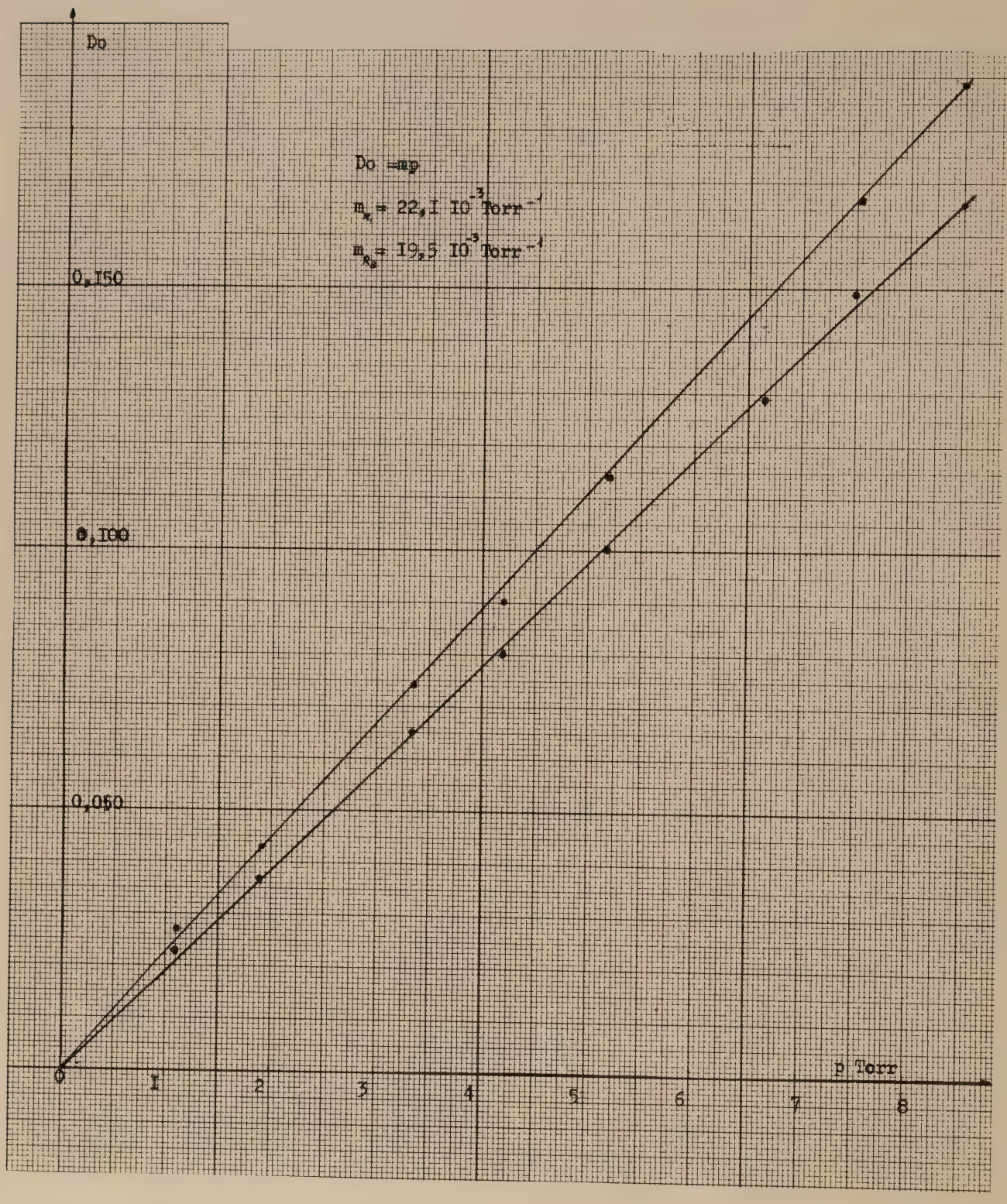

Do
Do = mp
m_{λ_1} = 22,1 10^{-3} Torr^{-1}
m_{λ_2} = 19,5 10^{-3} Torr^{-1}
0,150
0,100
0,050
0
1
2
3
4
5
6
7
8
p Torr

Figure 3-30

montre l'ensemble de l'installation : le monochromateur et la cuve sont enfermés dans une enceinte dont la température est controlée à 50° C ± 1° C.

Pour les mesures des pressions, lors de la fabrication des mélanges, deux manomètres -isolés par une vanne, chacun sur sa canalisation- sont prévus, l'un de 0 à 500 Torr, l'autre de 0 à 10 Torr : tous deux sont reliés à un manomètre à mercure. L'ensemble des canalisations et des récipients sont pompés pendant 24 heures, un rinçage est effectué avec le mélange à la pression de 200 Torr.

b) Réglage de l'échelle de pression sur le microampèremètre

La chaîne de mesure de la pression est à zéro décalé, une contre tension négative ajustable permet d'ajuster le zéro, lorsque la cuve est vide. L'étalonnage est effectué avec de l'azote, la pression du gaz est mesurée par un manomètre à mercure ou avec le manomètre 0 à 500 Torr. L'échelle de l'enregistreur est également calibrée. Les mesures effectuées sont groupées dans le tableau suivant :

P Torr ECA	281	197	165	137	108	72
P Torr µA	282	197	167	138	108	72

c) Réglage de l'échelle de concentration

1/ Mesure de r pour l'azote :

Une série de 21 mesures, à diverses concentrations nous a permis de déterminer la valeur de r dans le cas HF-N_2

$$\bar{r} = 0,121 \pm 0,005$$

2/ Réglage des échelles :

La concentration est calculée avec

$$D = 0,100$$
$$m = 19,5.10^{-3}\ \text{Torr}^{-1}$$
$$r = 0,121$$
$$P_r = 200\ \text{Torr}$$

d'où $$C = 0,53\ \%$$

La densité 0,100 est affichée sur le calculateur de densité D, l'aiguille du microampèremètre est amenée sur la division 0,53 %, l'aiguille de l'enregistreur sur la sensibilité 1 % est réglée à 0,53 % ; ces réglages sont effectués en agissant sur les potentiomètres de réglage correspondants. Les échelles 0,5 % et 0,25 % sont réglées par comparaison avec l'échelle 1 %, pour une valeur affichée plus faible de la densité.

d) Vérification de la loi $c = \frac{1}{m^2 r} \cdot \frac{D^2}{P_T^2}$

Cette vérification est indépendante de l'étalonnage ; nous allons vérifier en effet que pour un mélange à concentration constante, l'indication de l'appareil est indépendante de la pression P_T du mélange introduit. Nous donnons quatre exemples de résultats obtenus :

Tableau III. 8
Mélange c = 0,06 %

P_T Torr	D	C %
334	0,047	0,04
334	0,047	0,04
190	0,027	0,04
190	0,029	0,045
0	0,000	0,00

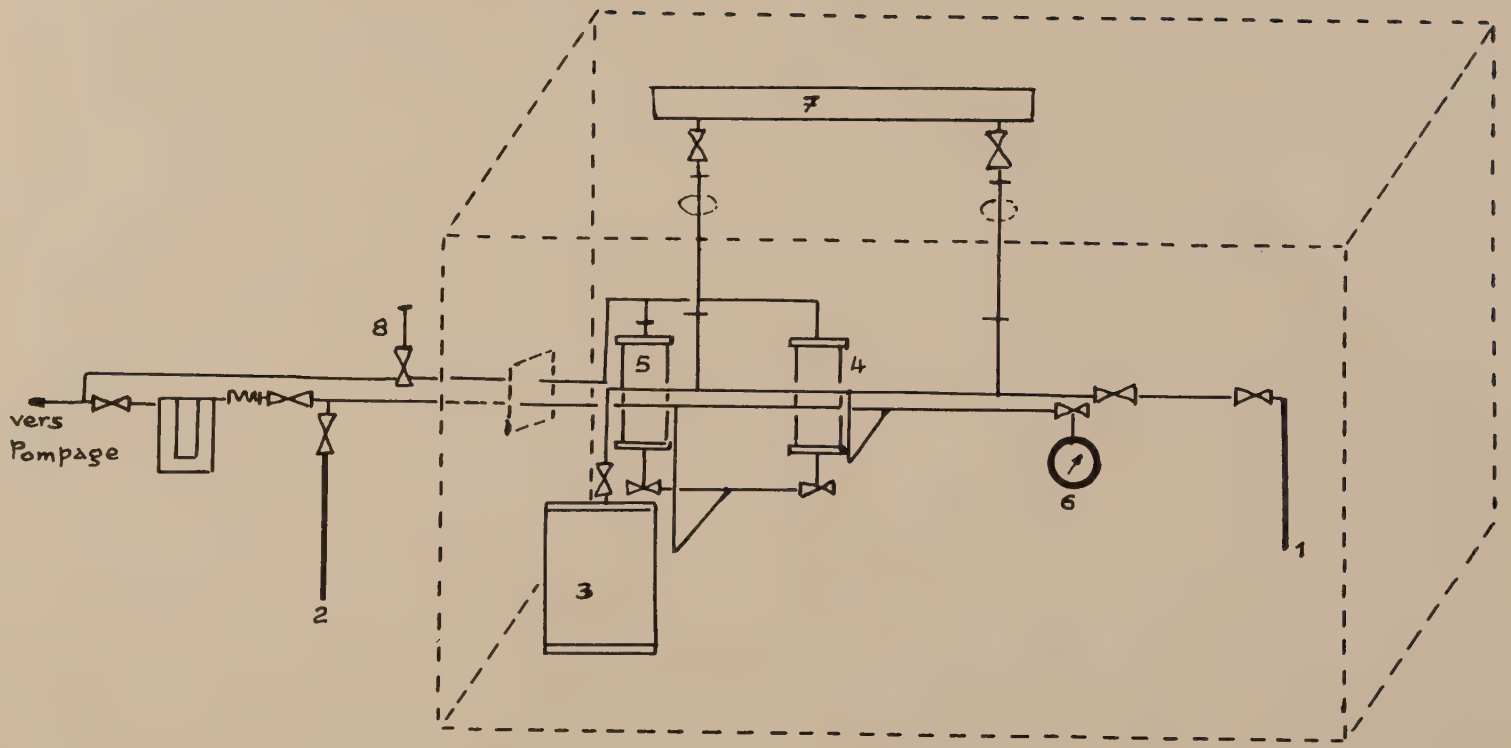


Figure 3-31

1 générateur FH
2 Récupérateur
3 Mélangeur de 3 litres
4 Capteur E.C.A ± 10 Torr
5 Capteur E.C.A 0 - 500 Torr
6 Jauge à vide
7 Cuve de mesure 50 cm
8 Arrivée d'Azote

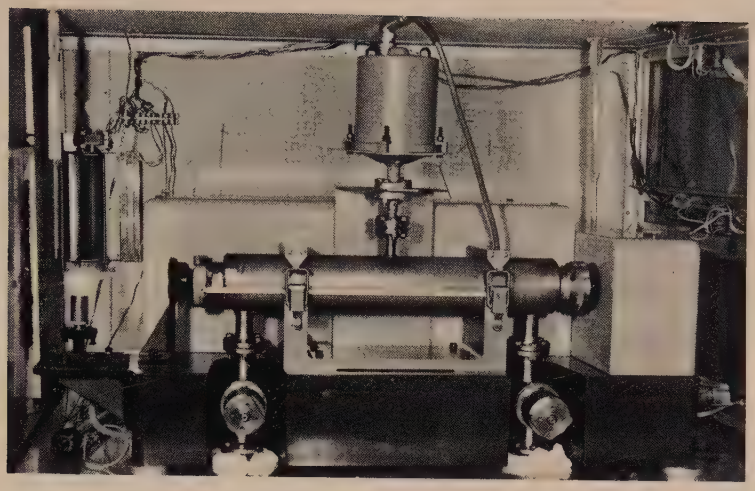


Figure 3-32 - Monochromateur dans l'enceinte à température constante face avant retirée

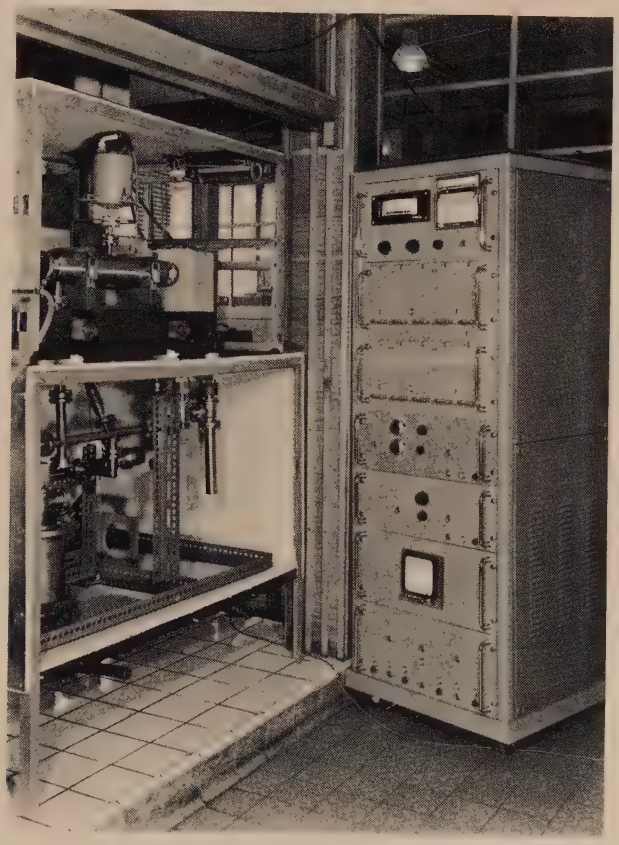


Figure 3-33 - Installation complète de l'appareil

Tableau III.9

Mélange c = 0,35 %

P_T µA Torr	P_r ECA	D	C %
145		0,054	0,33
131		0,052	0,32
0,00		0,000	0,000
360	355	0,140	0,32
199	199	0,078	0,32
111	111	0,046	0,355
63	64	0,027	0,36
35	37	0,014	0,35

Tableau III.10

Mélange c = 0,17 %

P_T µA Torr	P_T ECA Torr	D	C %
398	398	0,102	0,14
398	0	0,100	0,13
307	détente	0,076	0,13
243	-	0,062	0,135
227	226	0,058	0,135
176	détente	0,046	0,14
134	133	0,036	0,15
82	82	0,023	0,155
46	47	0,014	0,165
266	265	0,070	0,15

Tableau III.11

Mélange c = 0,50 %

P_r ECA Torr	P_T µA Torr	D	C %	Date	r
	215	0,094	0,47	21.4	0,106
121	119	0,058	0,50		0,123
362	362	0,172	0,47		0,125
	330	0,151	0,44		0,126
	278	0,130	0,46		0,123
	205	0,095	0,46		0,121
	172	0,080	0,46		0,122
	133	0,069	0,47		0,122
	105	0,032	0,49		0,128
	0	0,002	0,00		

Remarque : En règle générale l'indication de l'appareil est toujours par défaut, il semble que ce résultat est dû à l'adsorption de l'acide fluorhydrique sur les parois, cet effet abaisse le taux de concentration.

La figure 3.34 montre bien que la concentration indiquée par l'appareil est constante, pour un mélange donné, dans une gamme de pression totale de 100 à 400 Torr, ce qui montre que dans cet intervalle, la relation $c = 1/m^2 r \cdot D^2/P_r^2$ est bien vérifiée.

A fortiori nous pouvons dire que le profil de Lorentz décrit bien la forme de la raie.

3/ Fidélité dans le temps

Un mélange de concentration donnée est introduit dans la cuve de mesure ; les vannes sont fermées ; l'appareil est laissé en fonctionnement continu. La figure 3.35 donne un échantillon pris sur un enregistrement de plus de 100 H : Echelle 0,5 %.

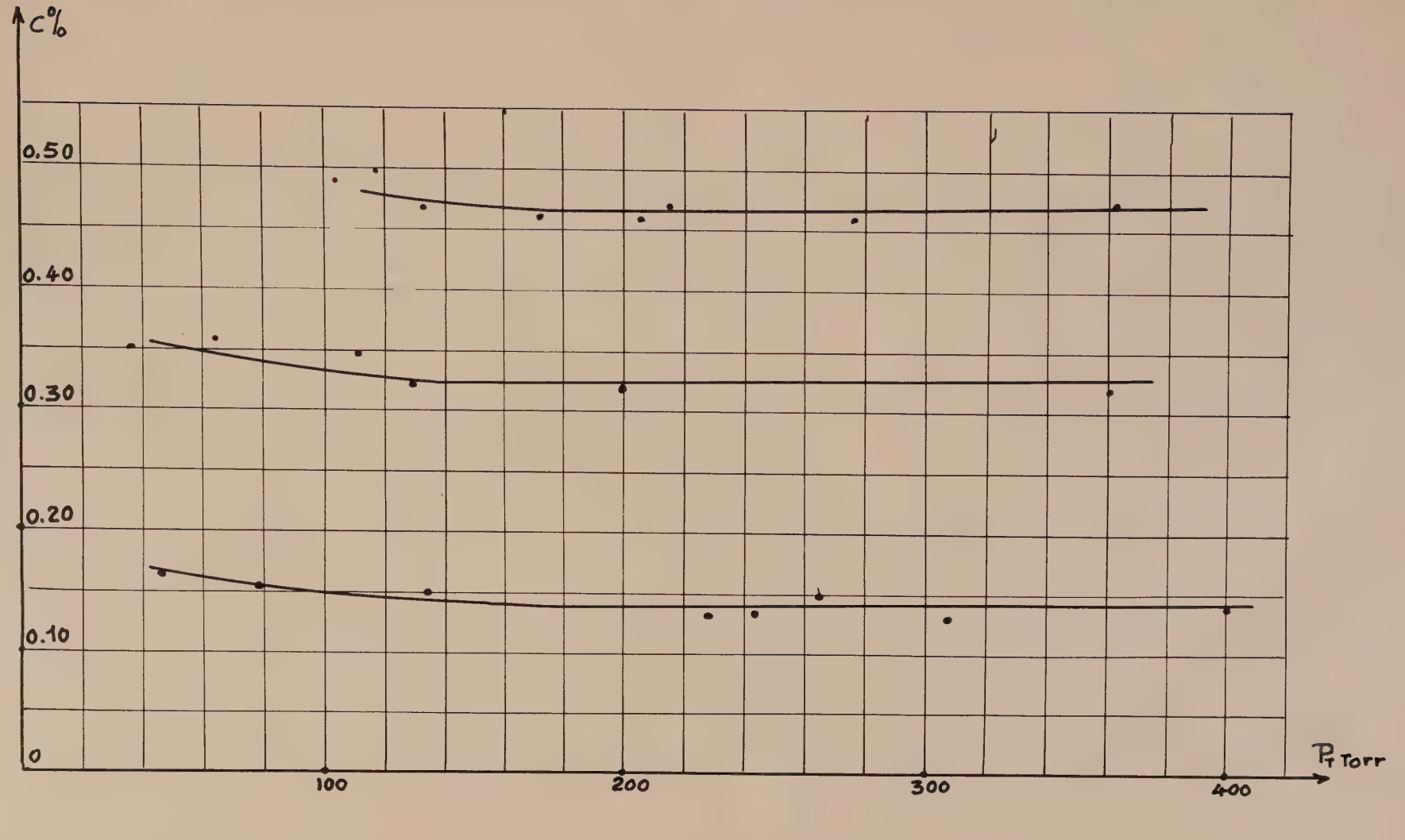


Figure 3-34

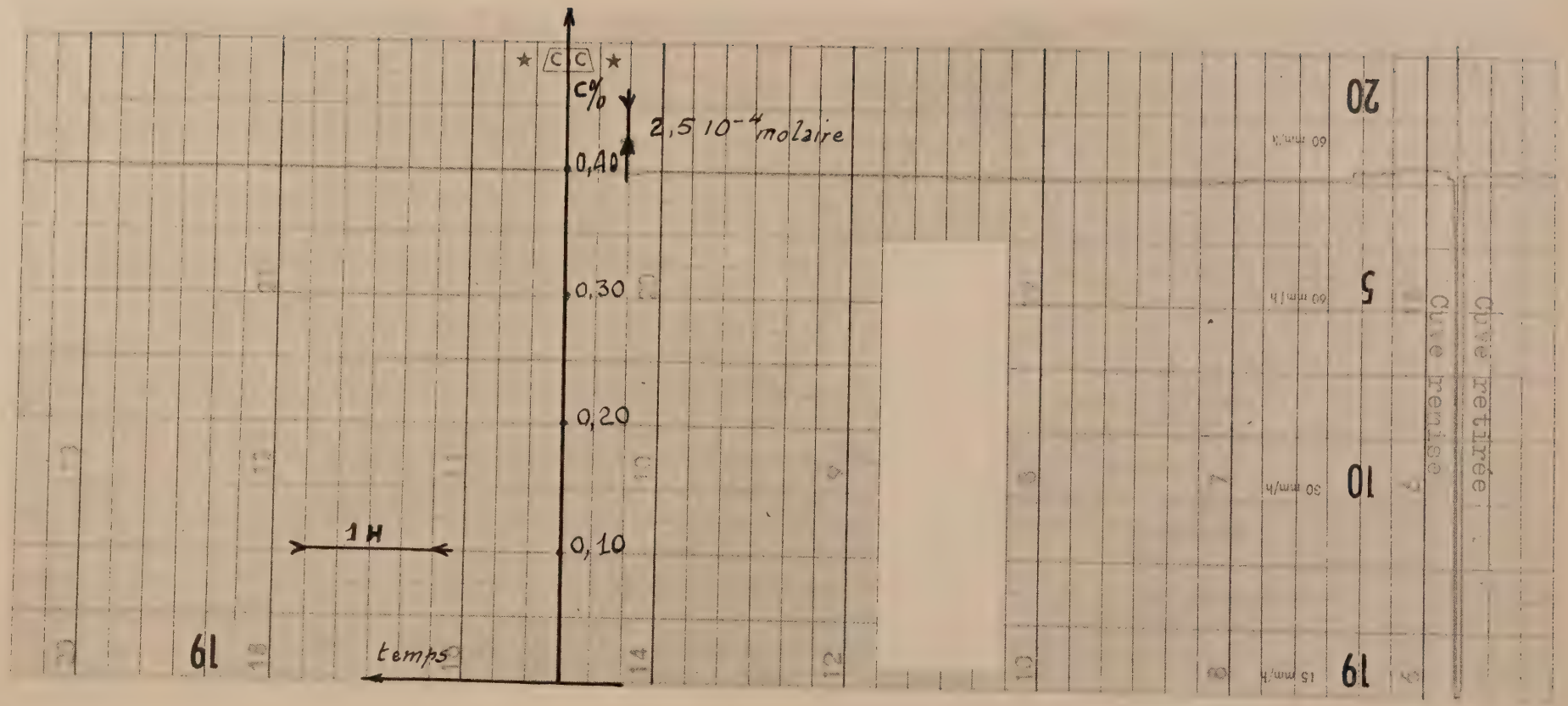


Figure 3-35 - Enregistrement C % = f(t). Echelle 0, 50 %.

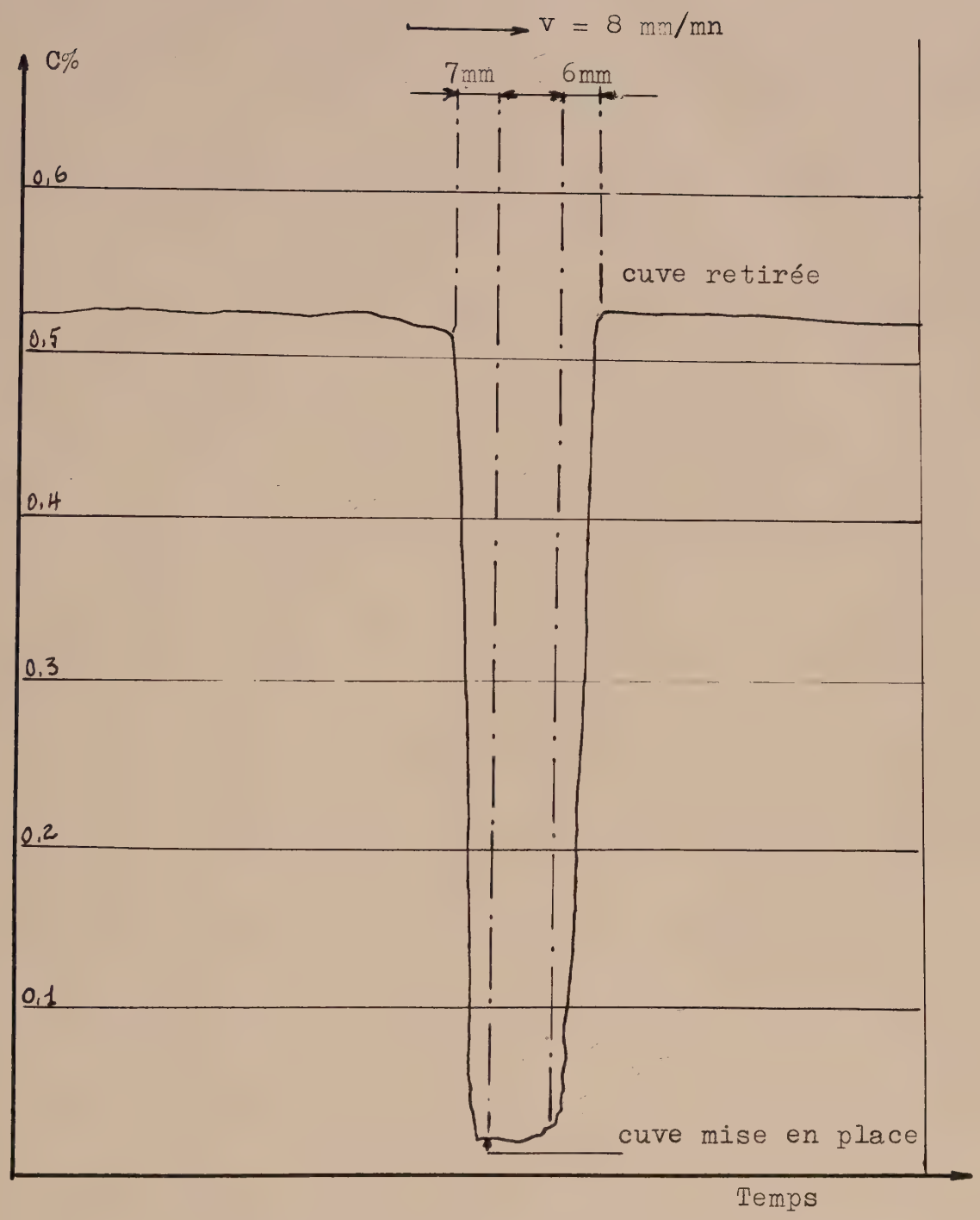


Figure 3-36 - Mesure du temps de réponse. Montée à 98 % : 52 secondes. Descente à 98 % : 45 secondes.

III.3 RESULTATS OBTENUS AVEC UN MONTAGE A FILTRES INTERFERENTIELS

L'absorption des raies R_0 à R_5 de l'acide fluorhydrique, à été mesurée par un montage à filtres interférentiels. La largeur à mi-hauteur de la courbe de transmission est d'environ 60 mμ ($\simeq 100\ cm^{-1}$) ; quatre filtres sont montés sur un disque entrainé par un moteur synchrone. Le filtre n° 1 est centré sur 2,450 μ, le filtre n° 2 sur 2,200 μ, le filtre n° 3 sur 2,450 μ, le filtre n° 4 sur 2,200 μ. Les filtres coupent alternativement le faisceau lumineux transmis à travers la cuve de mesure.

Le montage électronique et le calculateur analogique sont semblables à ceux décrits ci-dessus, à ceci prés que le potentiomètre de calcul à l'entrée du premier servomécanisme est un potentiomètre linéaire de 1KΩ ponté en série avec une résistance de 9KΩ. On peut ainsi mesurer l'absorption sur une échelle 0 à 10 %. Un potentiomètre de recopie donne la valeur de l'absorption.

La figure 3.37, donne la réponse obtenue avec l'acide fluorhydrique pur.

Dans le cas d'un mélange binaire, la figure 3.38 montre que l'absorption Δ est une fonction linéaire de $\sqrt{p\ P_T}$ ou p est la pression de HF, $P = P_T - p$ est la pression d'azote sec ajoutée. Ce résultat permet d'écrire :

$$\Delta = k' \sqrt{p\ P_T}$$

et compte tenu de $p = c\ P_T$, on obtient une loi analogue à la loi établie dans le cas d'une seule raie :

$$c = k \frac{\Delta^2}{P_T^2}$$

Si nous considérons l'énergie absorbée par une raie isolée (§ II.1.7), nous avons vu qu'elle vaut :

$$\Delta_i = 2\ J_{o(\nu)}\ \sqrt{S_i \Delta\ \nu_i\ l}$$

$$= 2\ J_{o(\nu)}\ (s\ p(a\ p + b\ P)I)^{1/2}$$

et lorsque $P \gg p$

$$\Delta_i = 2\ J_{o(\nu)}\ \sqrt{s_i\ b\ p\ P\ l} = (2\ J_{o(\nu)}\ \sqrt{s_i\ b\ l})\ .\ \sqrt{p\ P}$$

Pour une somme de n raies qui ne chevauchent pas, on peut écrire :

$$\Delta = \sum \Delta_i = \sqrt{p\ P}\ \sum (2\ J_{o(\nu)}\ \sqrt{s_i\ b\ l})$$

Pour chaque raie l'intensité incidente est atténuée par le filtre et prend la valeur approximative $J_{i(\nu)}$ sensiblement constante dans l'intervalle occupé par la raie. Donc

$$\Delta = k'\ \sqrt{p\ P_T} \qquad P \simeq P_T$$

(k' est une constante), ce qui confirme bien les résultats expérimentaux.

Pour $P_T = 200$ Torr, la sensibilité peut être évaluée à 0,10 %, par contre la loi $c = k\Delta^2/P_T^2$ est valable d'après la figure 3.38, jusqu'à des valeurs de la concentration, de l'ordre de 10 %.

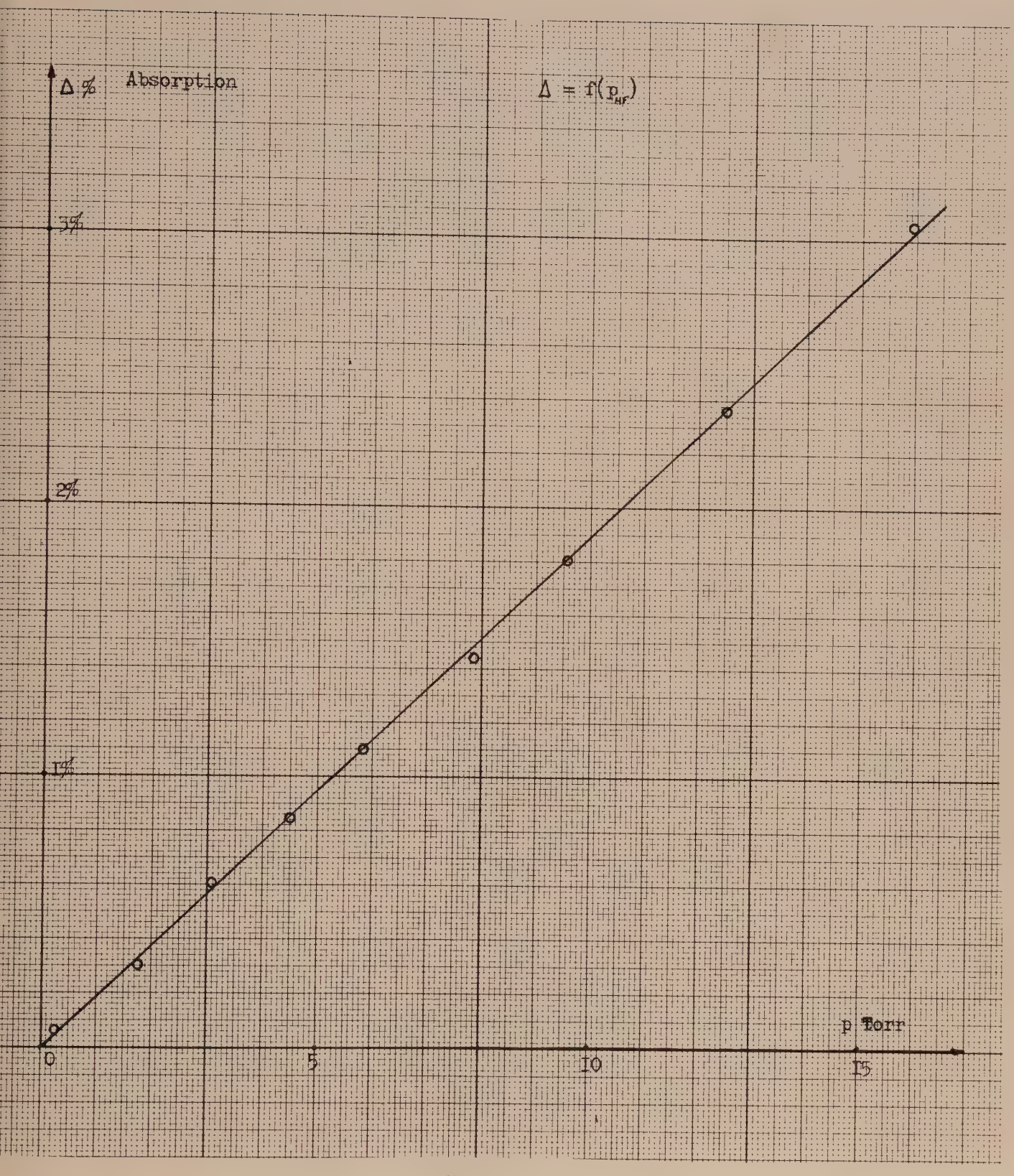


Figure 3-37

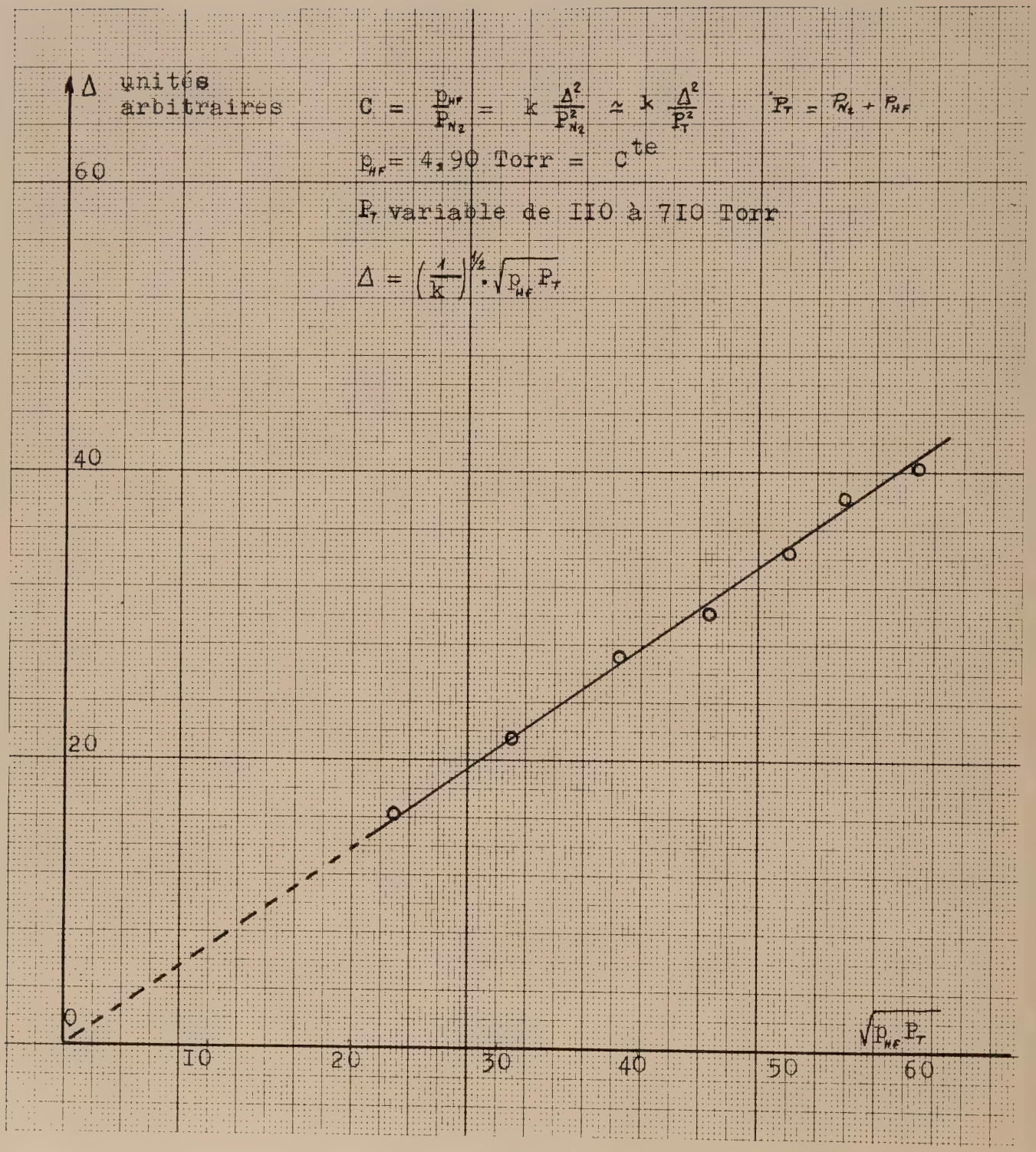

Δ unités arbitraires
$C = \frac{p_{HF}}{P_{N_2}} = k \frac{\Delta^2}{P_{N_2}^2} \simeq k \frac{\Delta^2}{P_T^2}$
$P_T = P_{N_2} + P_{HF}$
$p_{HF} = 4,90$ Torr = C^te
P_T variable de 110 à 710 Torr
$\Delta = \left(\frac{1}{k}\right)^{1/2} \cdot \sqrt{p_{HF} P_T}$
60
40
20
0
10
20
30
40
50
60
$\sqrt{p_{HF} P_T}$

Figure 3-38

CHAPITRE IV

ANALYSEUR DE BANDE DANS L'INFRAROUGE MOYEN

IV.1. PRINCIPE - Figure 4.1

Cet appareil est conçu pour travailler dans l'infrarouge moyen. Le principe de l'utilisation du signal de mesure est modifié par rapport au système décrit au chapitre III, de façon à obtenir un temps de réponse plus court : de l'ordre de 10 s.

Après amplification, le signal 4.1.6 est redressé; on obtient une tension variable en créneaux dans le temps, figure 4.1.7 : les maxima correspondent à la mesure de I_o. Cette tension composite est introduite à l'entrée de deux servomécanismes diviseurs, qui vont opérer la sélection des signaux I_o et I.

IV.1.1. Servomécanisme de mémoire I_o

Ce servomécanisme diviseur n'est actif que pendant l'intervalle de temps t_2 t_3... figure 4.1.8, correspondant au passage de la fonction d'appareil sur la longueur d'onde λ_o figure 4.1.1. Ce résultat est obtenu par l'action d'une porte, commandée par un signal rectangulaire de durée t_2 t_3, inférieure au temps de passage sur λ_o, de façon à ne pas tenir compte de la partie transitoire du signal.

A la sortie, une tension proportionnelle à I_o est obtenue et mise en mémoire.

IV.1.2. Servomécanisme de densité

Ce servomécanisme diviseur reçoit une tension proportionnelle à I_o et le signal redressé, mais l'amplificateur n'est actif que pendant le temps t_5 t_6, figure 4.1.9. Le rapport I_o/I est effectué et par affichage sur un potentiomètre Y = log X, la densité optique est donnée sous forme d'une tension, introduite ensuite dans le servodiviseur qui calcule la concentration.

A l'exception du préamplificateur, tous les circuits sont transistorisés. Le schéma synoptique est donné par la figure 4.2.

IV.2. CONSTRUCTION ET ETUDE DU FONCTIONNEMENT

V.2.1. Monochromateur - Figure 4.3

Le montage Czerny-Turner décrit au § III.2.1 est conservé, les fentes sont davantage ouvertes : largeur de la fente d'entrée $x_1 = 1$ mm, largeur de la fente de sortie $x_2 = 1,2$ mm. Le réseau est une réplique Baush Lomb de surface gravée L × H = 76 × 65 mm², avec 75 tr/mm, l'angle de blaze est de 26°45' pour $\lambda = 12$ μ ; on travaille dans le premier ordre. Un filtre interférentiel passe-bande de 8,5 à 25 μ, figure 4.4, élimine les ordres supérieurs.

1/ Source et éclairage de la fente d'entrée - Figure 4.3

La source est un filament céramique Perkin-Elmer, de coefficient de température positif, chauffé sous 3,1 V × 10 A, il a une durée de vie moyenne > 1 000 heures.

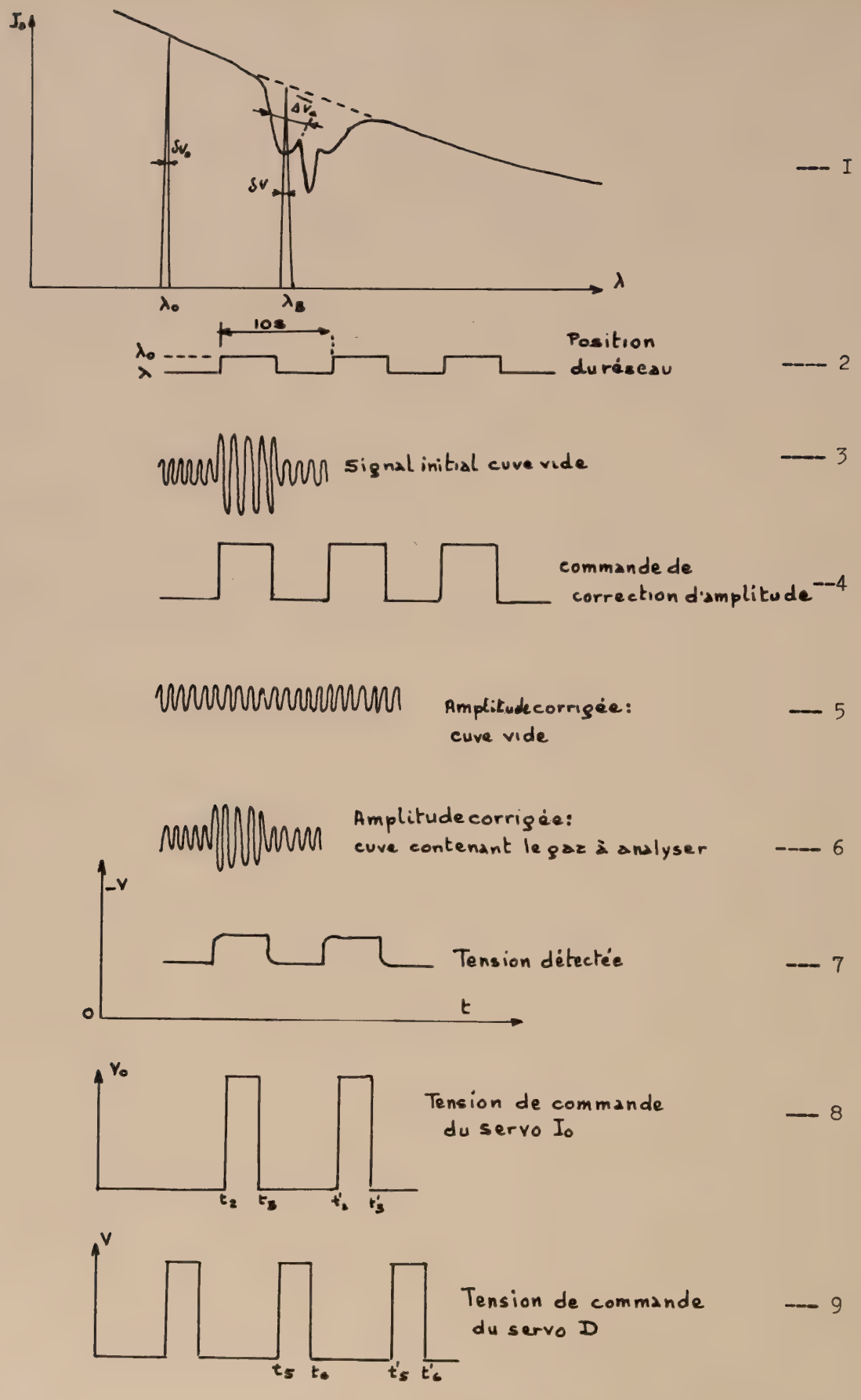

I
λ
λ0
λB
10s
Position du réseau
2
Signal initial cuve vide
3
commande de correction d'amplitude
4
Amplitude corrigée: cuve vide
5
Amplitude corrigée: cuve contenant le gaz à analyser
6
V
0
t
Tension détectée
7
Tension de commande du servo I0
8
Tension de commande du servo D
9

Figure 4-1

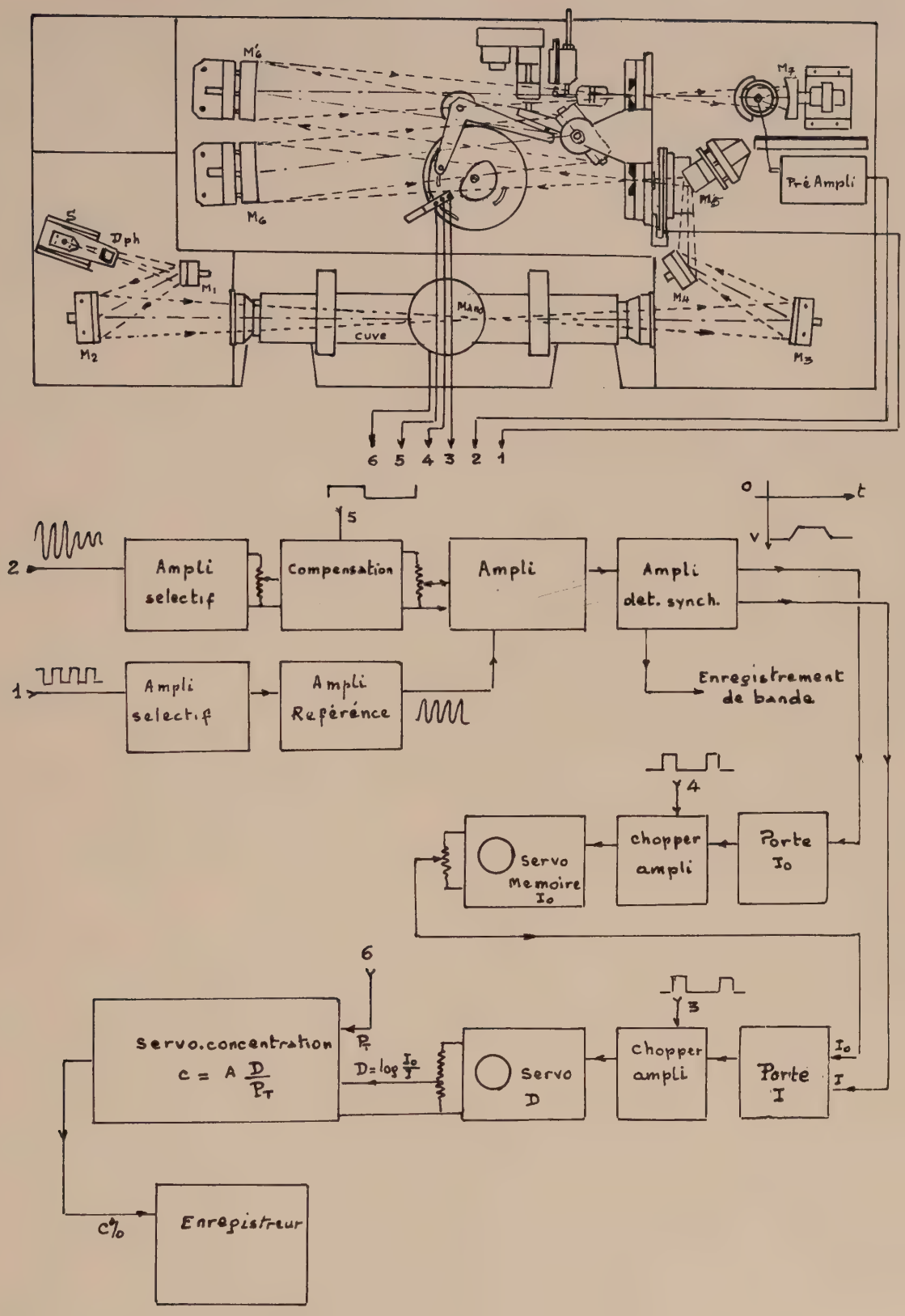


Figure 4-2 - Schéma synoptique

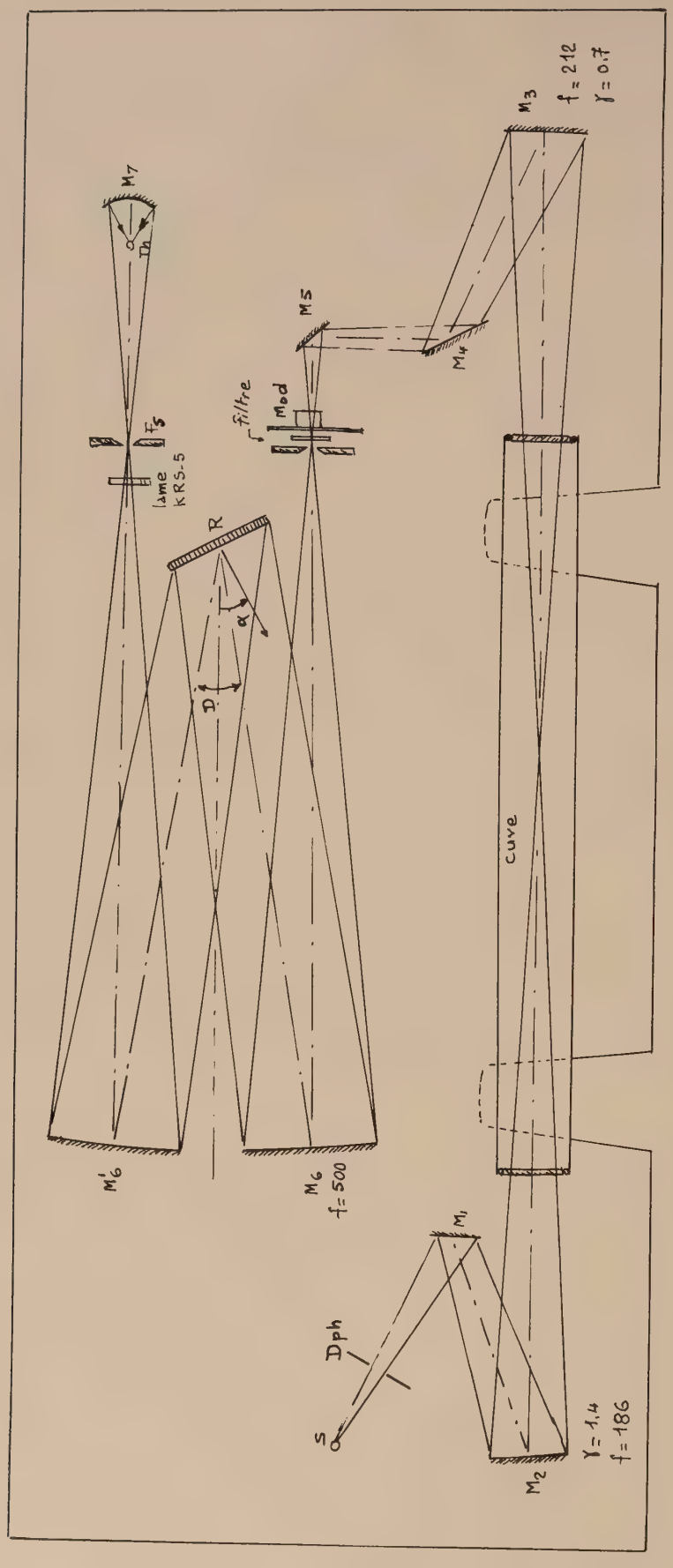


Figure 4-3 - Monochromateur pour l'infrarouge moyen. Schéma optique

Une pseudo image -focale tangentielle- du filament est formée sur la fente d'entrée, par deux miroirs concaves M_2 et M_3 travaillant en dehors de l'axe. Les focales sont respectivement 178 mm et 212 mm. Le faisceau est replié à l'aide des miroirs plans M_1, M_4 et M_5. Le grandissement est égal à 1. Ce dispositif présente des aberrations assez importantes, elles nuisent peu à l'éclairage de la fente ; il a l'avantage d'être peu encombrant et d'admettre une cuve de 50 cm de trajet optique. Le montage en Z aurait été plus convenable du point de vue strict de l'optique instrumentale.

Une lentille de champ en KRS 5, devait conjuguer le miroir M_3 et le réseau, sa suppression -à cause des pertes- n'a pas entraîné de gêne. Le diaphragme D_{ph} est disposé de telle façon que l'image donnée par M_2 se forme sur M_3.

2/ Mécanisme d'exploration - Figures 4.2. et 4.5.

L'appareil mesure la transmission d'un mélange gazeux à deux longueurs d'ondes, figure 4.1.1, aux choix de l'utilisateur, l'une correspond à la branche R d'une bande sensible -signal I- l'autre est en dehors de toute absorption par un gaz du procédé -signal I_o-

La largeur de la bande $\Delta\nu$ est grande par rapport à la largeur $\delta\nu_a$ de la fonction d'appareil. Le déplacement alterné de la fonction d'appareil est obtenu par l'action d'une came, entraînée par un moteur synchrone, à la vitesse de 6 t/mn (10 s/tour). Cette came vient pousser -pendant un demi tour de l'axe- par l'intermédiaire d'un galet G sur le bras L_2, d'un levier du premier genre, le bras L_2 actionne la commande B du réseau et fait tourner celui-ci d'un angle $\Delta\alpha$ de l'ordre de 3°. Dans l'autre position, la came n'agit plus, la commande B est en butée sur b_2. L'amplitude $\Delta\alpha$ est déterminée par le réglage des butées b_1 et b_2.

Le bras B et le levier $L_1 - L_2$ sont maintenus en contact par un ressort à boudin, dont une extrêmité est liée à B et l'autre à L_2. Un deuxième ressort de rappel fixé au bâti, tire sur L_2 et assure le contact sur b_2 ou sur la came.

Pour positionner le réseau sur un angle α_o -repéré par un cercle gradué- il suffit de desserrer la vis de blocage qui lie l'axe du support du réseau à la commande B et d'ajuster le réseau à l'angle désiré : B est en contact avec la butée b_2. Un réglage fin est obtenu en vissant ou dévissant b_2. L'ajustage sur la position $\alpha_o + \Delta\alpha$ se fait en amenant la came en contact avec le galet et en ajustant ensuite la vis de butée b_1, cette vis au pas de 1 mm, donne un déplacement angulaire du réseau $d\alpha = 45'$ par tour, cela correspond à 0,3 μ/tour -autour de $\lambda = 14$ μ- ou 15 cm^{-1}/tour.

Une lame à faces parallèles en KRS-5, permet un réglage fin, de la position de la fonction d'appareil sur le sommet de la bande choisie, à la longueur d'onde λ_B.

Un disque à trois fentes semi-circulaires excite trois photodiodes Ph_1, Ph_2, Ph_3 par l'intermédiaire d'une lampe située en face de chaque photodiode. On obtient ainsi des signaux rectangulaires qui repèrent la position de la came et par conséquent celle du réseau.

3/ Modulateur

La première solution retenue, était de commander la rotation du disque modulateur à 10 fentes, à la vitesse de 1 t/s, à partir du moteur de puissance -couple de 6 cm.kg- utilisé pour faire tourner la came. Cette solution a été abandonnée à cause du bruit de modulation, très important, provoqué par les erreurs de taillage des fentes. Un disque à deux pales opposées, conduit à une erreur relative 5 fois moindre, dans les mêmes conditions et a donné des résultats satisfaisants : ce disque est entraîné par un moteur synchrone, à la vitesse de 5 t/s d'où une fréquence de 10 Hz.

Une photodiode Ph_4 excitée par une lampe à incandescence, donne le signal de référence pour la détection synchrone. Le support de Ph_4 et de la lampe est réglable de ± 45° autour de l'axe du modulateur ; la phase du signal de référence peut ainsi être ajustée par rapport au signal de mesure.

4/ Marche en spectromètre

Un moteur synchrone accouplé à un réducteur, commande la rotation d'un écrou fixe qui se visse sur une tige guidée -à la vitesse de 0,5 t/mn-. Cette tige pousse sur le bras B de commande du réseau ; lorsque la came est sur la position α_o (ou I_o), l'exploration de l'intervalle spectral s'effectue à partir de λ_o et couvre environ 6°, en un temps de 20 minutes. Si la came est sur la position I (en contact avec le galet), le spectre n'apparaît qu'à partir de la longueur d'onde λ_B, il est ainsi possible de vérifier le réglage de l'appareil. L'intervalle spectral exploré est limité par deux microrupteurs de fin de course.

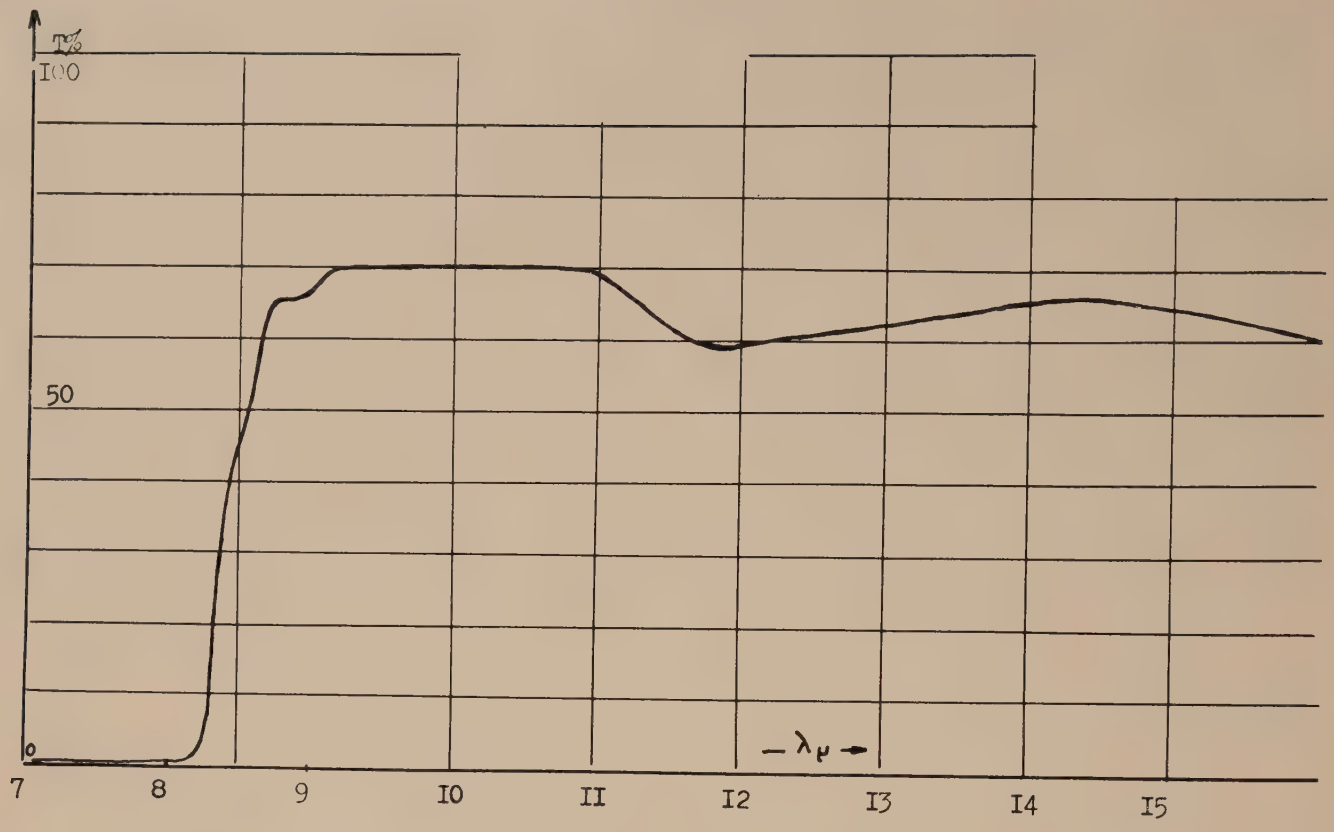


Figure 4-4

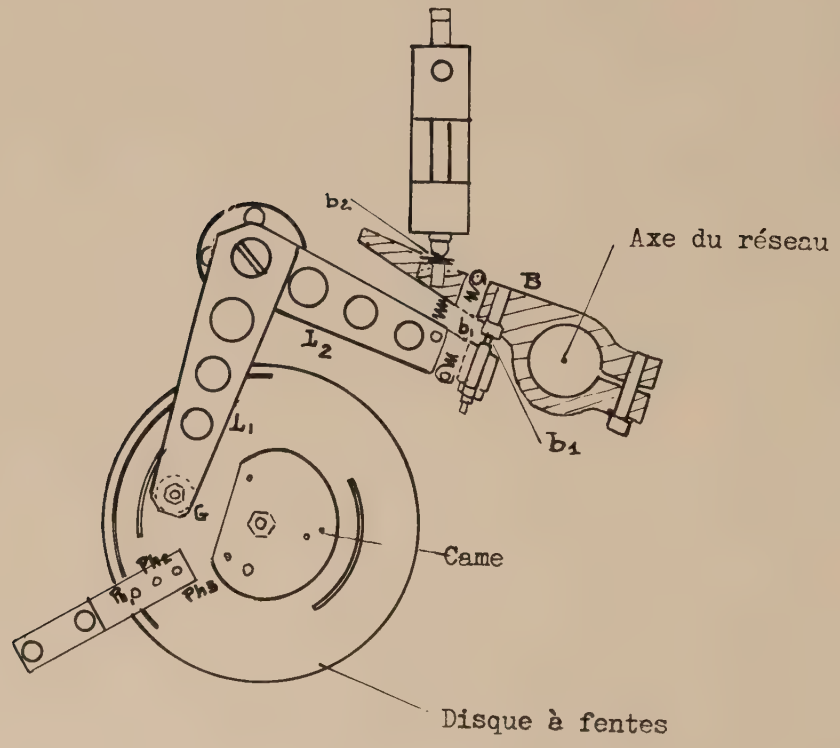
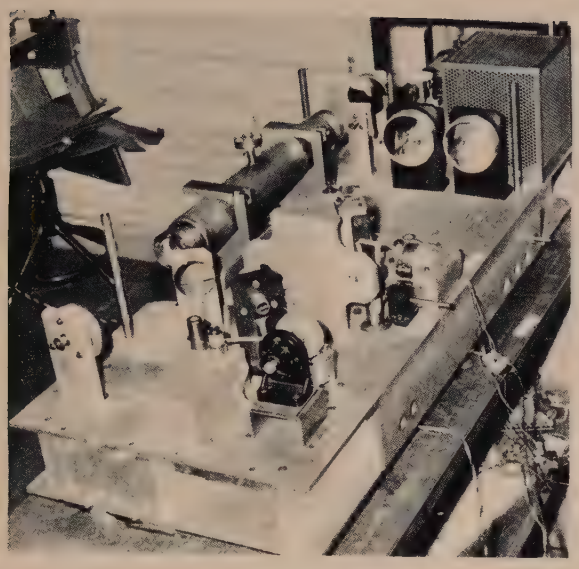


Figure 4-5 - Mécanisme d'exploration



Monochromateur : vue générale en cours de montage.

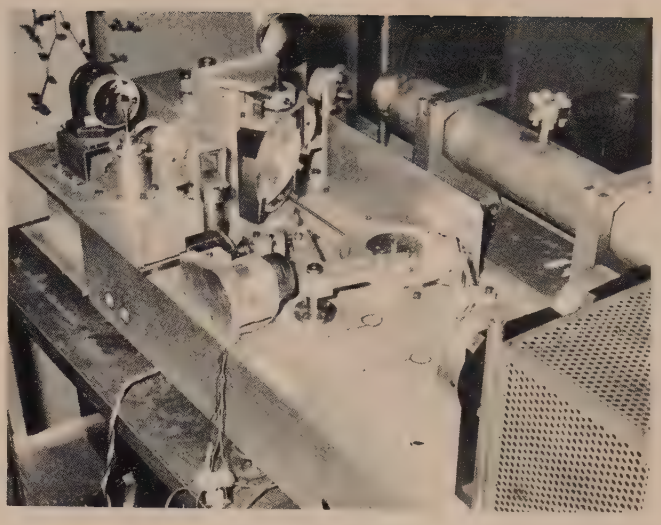
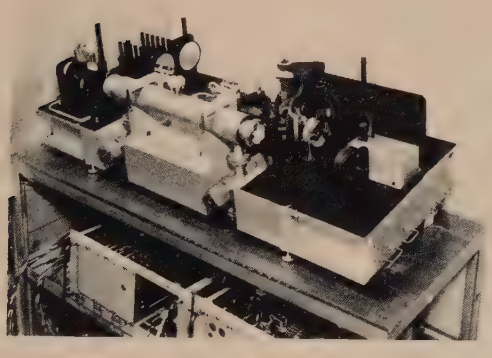
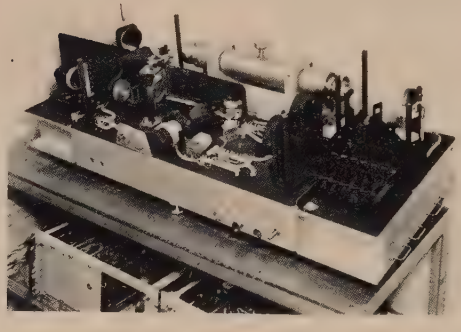


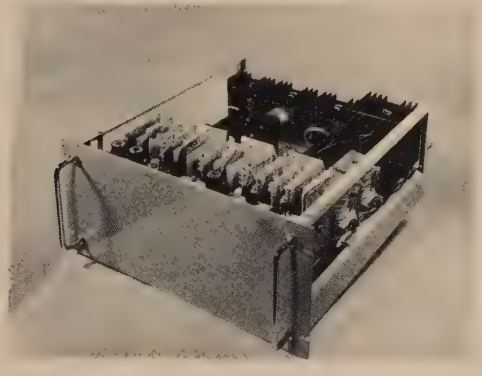
Figure 4-6 - Monochromateur : mécanisme d'exploration et optique de sortie



Monochromateur : vue avant



Monochromateur : vue arrière



Electronique et Calculateur

La relation $\sin \alpha = n\lambda/2 \cos D/2$ (§ III. 2. 1. 2), avec n = 75 tr/mm et D = 16°, devient sin =37,88 $10^{-3} \lambda$, et permet de déterminer l'angle α correspondant à la longueur d'onde considérée.

La figure 4.6 montre deux photographies du monochromateur.

5/ Résolution - Luminosité

La résolvance géométrique est donnée (§ III.1.1.c) par

$$R = \frac{2 f \sin \alpha \cos D/2}{x_1 \cos i}$$

elle vaut :

$R = 476$ pour $\lambda = 12 \mu$ et $x_1 = 1$ mm

$R = 645$ pour $\lambda = 15 \mu$ $x_1 = 1$ mm

Pour $\lambda = 15 \mu$, la largeur de la figure de diffraction est de

$$dx = f\varepsilon = \frac{f\lambda}{L \cos r} = 0,12 \text{ mm}$$

et peut donc être négligée. La résolvance théorique a pour valeur

$$R_o = 75 \times 76 = 5700$$

d'où une surpuissance de l'ordre de 10.

Nous calculerons le flux transmis par la formule (§ 3.1.1.c)

$$F_s = T B_\lambda L H \frac{y}{f} n (\delta\lambda)^2$$

A la température de 2 000° K, la luminance monochromatique du corps noir vaut $B_\lambda = 2,95$ 10^8 W/m^{3}sd pour $\lambda = 14,4 \mu$, la source a une efficacité lumineuse de 0,8. Avec une résolvance de 600, $\delta\lambda = 24.10^{-3} \mu$ et compte tenu des caractéristiques du monochromateur, on trouve

$$F_s = T\ 1,5\ 10^{-6} \text{ W} = T.1,5 \mu \text{ W}$$

Par suite des pertes par réflexion sur 8 surfaces, l'énergie transmise est multipliée par $(0,958)^8 = 0,70$; le filtre interférentiel transmet 0,65, la lame en KRS 5 : 0,70, et la cuve avec ses deux fenêtres en CLAg : 0,60 d'où

$$T = 0,20 \quad \text{et} \quad F_s = 0,30 \mu \text{ W}$$

6/ Détecteur, adaptation cible-fente de sortie

L'image de la fente de sortie est formée sur la cible de la thermopile de surface $\sigma = 0,2 \times 2$ mm^2, par un miroir elliptique de focales $f_1 = 34,3$ mm et $f_2 = 181$ mm, avec un grandissement $\gamma = 0,190$: la hauteur de l'image vaut $y'_2 = 2,1$ mm et la largeur $x'_2 = 0,23$ mm, d'où un rendement de 0,80. Pour que l'appareil soit stable, il faut que l'image soit plus grande que la cible.

La thermopile Perkin-Elmer utilisée possède les caractéristiques moyennes suivantes : résistance 10 Ω ; facteur de réponse à 13 Hz, F = 2 μV/μW, bruit 4 à 6.10^{-4} μV, pour une bande passante de 1 Hz, nous adopterons $8,5.10^{-4}$ μV, ce qui correspond à une bande passante de 2 Hz, donnée par la constante de temps du filtre à la sortie du circuit d'enregistrement.

Un flux de $0,3 \times 0,8 \mu$W = 0,24 μW donne un signal $V_s \simeq 0,5 \mu$V, il faudrait donc s'attendre à mesurer un rapport signal sur bruit $s/b = 0,5/8.5.10^{-4} \simeq 590$. Cette valeur est diminuée par l'influence du bruit magnétique du transformateur, du bruit de la première lampe, par la microphonie, par les pertes dues au déréglage ou au réglage très délicat du miroir elliptique. Le rapport s/b mesuré est de l'ordre de 150 ; il est possible de distinguer le bruit d'une résistance de 47 Ω : lorsque l'appareil est réglé pour donner une déviation de 100 divisions (à $\lambda = 14 \mu$), on obture le

faisceau lumineux devant le thermocouple, on enregistre alors un bruit de 0,7 division (crête-crête) ; ce bruit est doublé lorsque l'on remplace la thermopile par une résistance de 47 Ω -on sait d'après le formule de Nyquist que le bruit moyen est proportionnel à la racine carrée de la résistance.

IV. 2. 2. Electronique [4-1], [4-2]

1/ Circuit d'entrée et préamplificateur - Figure 4.7

Le circuit d'entrée a pour but d'adapter la résistance de la thermopile, à la résistance d'entrée d'une penthode. Les essais avec une triode 12 AX 7 et une penthode 6 AK 5 ont montré que celle-ci utilisée au premier étage d'amplification, donne de meilleurs résultats dans le rapport de 1 à 2. L'utilisation d'un transistor à effet de champ n'a pas été expérimenté.

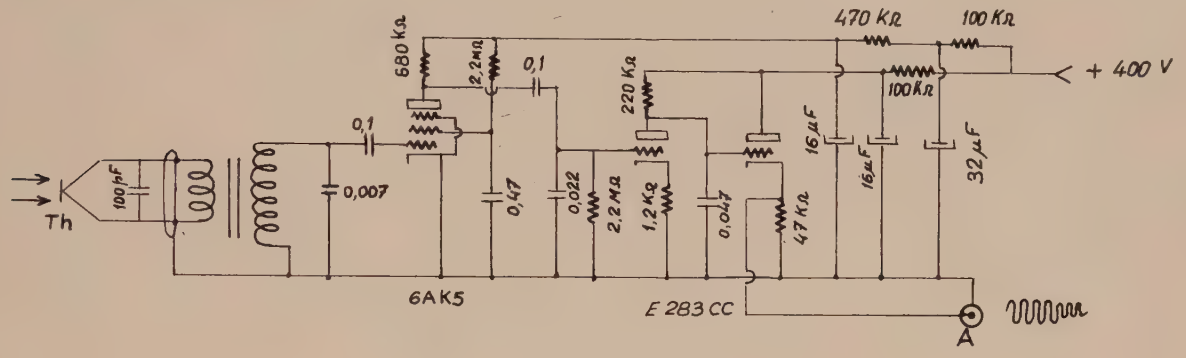


Figure 4-7

L'adaptation est faite avec un transformateur, dont les caractéristiques sont établies en considérant le bruit de Johnson dû à la résistance r de la thermopile : ce bruit est donné par la formule de Nyquist $v_b^2 = 4\ K\ r\ T\ \Delta\ f$. Donc si la température T et la bande passante Δf sont fixées, la tension de bruit est proportionnelle à $\sqrt{r}$: posons $v_b = \alpha \sqrt{r}$. Soient v_s la tension du signal et n le rapport de transformation. La thermopile est un générateur de tension et nous réaliserons le transformateur de telle façon que son impédance primaire soit grande devant r, la tension sur la grille du tube d'entrée est donc $n\ v_s$. Si ρ est la résistance équivalente de bruit de la lampe, le bruit de fond à l'entrée est exprimé par $v_b = \alpha(n^2\ r + \rho)^{1/2}$. Le rapport s/b qui à la sortie de la thermopile était égal à $v_s / \alpha\sqrt{r}$, devient à l'entrée de la première lampe :

$$\frac{n v_s}{\alpha (n^2 r + \rho)^{1/2}} = \frac{v_s}{\alpha \sqrt{r}} \times \frac{1}{\left(1 + \frac{\rho}{n^2 r}\right)^{1/2}}$$

Pour que le rapport s/b ne soit pas sensiblement diminué, il faut réaliser la condition $n^2 r \gg \rho$, ce qui donne une valeur limite pour n. A la fréquence de 10 Hz utilisée, le bruit de la lampe est surtout dû aux scintillations et ρ est de l'ordre de 10^5 à 10^6 Ω. Donc il faut $10\ n^2 \gg 10^5$, d'où $n \gg 100$, nous avons adopté n = 450.

Le secondaire débite pratiquement en circuit ouvert, donc l'impédance du primaire est celle de la self. Les intensités des courants dans le primaire et dans le secondaire étant extrêmement faibles, le circuit magnétique est réalisé avec des tôles en mumétal, d'épaisseur 30/100 mm, dans un circuit Imphy W1, 50 × 60 mm, avec une épaisseur totale de 20 mm.

Le primaire a 105 spires, en fil émaillé de 20/100 mm, le secondaire 46.500 spires, en fil émaillé renforcé de 4/100 mm ; l'imprégnation est de la classe F, selon les normes aéronautiques. Le transformateur est monté dans un blindage en mumétal, lui-même monté à l'intérieur du blindage du préamplificateur. Ce blindage est constitué par deux boîtiers parallélépipédiques en tôles d'acier doux, d'épaisseur 2 mm ; le plus petit des deux est introduit dans l'autre, sans possibilités de déplacement, une semelle en acier doux, ferme l'ensemble et assure la fixation sur le monochromateur. Le préamplificateur est monté aussi près que possible de la thermopile, avec laquelle il est relié par un câble blindé à deux conducteurs.

Le secondaire du transformateur attaque la lampe 6 AK 5, montée en grille flottante. Le deuxième étage amplificateur est construit avec une triode E 283 CC, l'autre triode est montée en charge cathodique de façon à réaliser une liaison à basse impédance entre le monochromateur et l'armoire contenant l'électronique et le calculateur. Le gain est de 2.10^6 environ, le signal de sortie est de 500 mV pour $\lambda = 14,5\ \mu$, ce qui correspond à une f.e.m. de la thermopile de 0,25 µV en assez bon accord avec les calculs du § IV.2.1.6.

L'alimentation des anodes se fait à + 400 V stabilisés à mieux que 1 % ; un filtrage par résistances et capacités abaisse la tension à 150 V sur les anodes.

Les filaments des trois étages sont chauffés en courant continu, stabilisé de façon à éliminer les résidus de tensions à 50 et 100 Hz, donnés par un chauffage en courant alternatif.

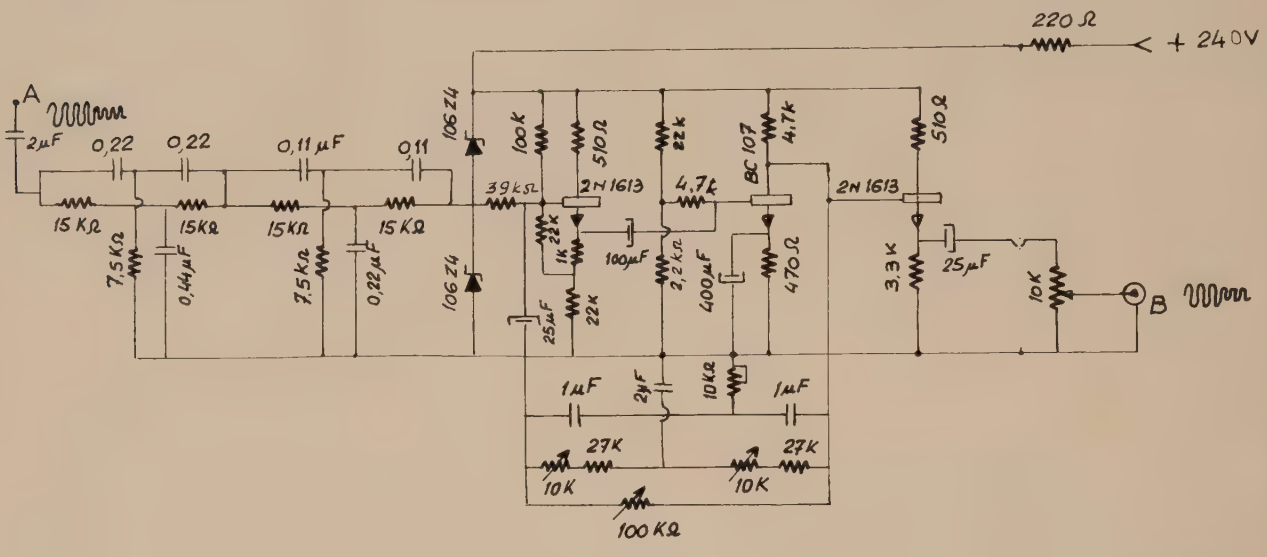


Figure 4-8

2/ Filtrage et amplificateur sélectif - Figure 4.8

Les derniers résidus de tensions parasites, à 50 et 100 Hz, sont éliminés par deux filtres rejecteurs en double T montés en cascade. Un amplificateur à transistors composé d'un étage à collecteur commun et d'un étage à émetteur commun, bouclés en contre réaction par un filtre en double T, accordé à la fréquence de 10 Hz, apporte une sélectivité qui réduit la bande passante à 5 Hz. La sortie du signal se fait à basse impédance par un étage à collecteur commun.

3/ Compensation I - Figure 4.9

L'énergie transmise sur la position I_o est en général deux fois plus importante que sur la position I. Le dispositif de compensation permet de rendre les signaux v_{I_o} et v_I sensiblement égaux en amplitude, lorsque la cuve est vide. Cela évite les distorsions d'amplitude sur v_{I_o}, dans les étages finaux. Le signal non compensé est appliqué à un montage potentiométrique, composé par un potentiomètre en série avec une résistance reliée à la masse. La résistance peut être mise en court-circuit par un transistor monté en interrupteur ; celui-ci est commandé par le signal de la photodiode Ph_I après avoir été amplifié par un étage à émetteur commun. La durée de ce signal étant de 5 s la liaison est directe.

L'amplification du signal compensé, est effectuée par un montage à grande impédance d'entrée, constitué par deux transistors montés en collecteur commun. La résistance de charge, placée dans l'émetteur, est un hélipot de 1 000 Ω, de linéarité conforme à 0,2 % près. Le mécanisme de commande permet de lire 1 000 points, ce qui permet d'afficher des rapports I_o/I connus et d'établir ou de contrôler l'échelle de densité comme il sera expliqué au § IV.3.2.1.

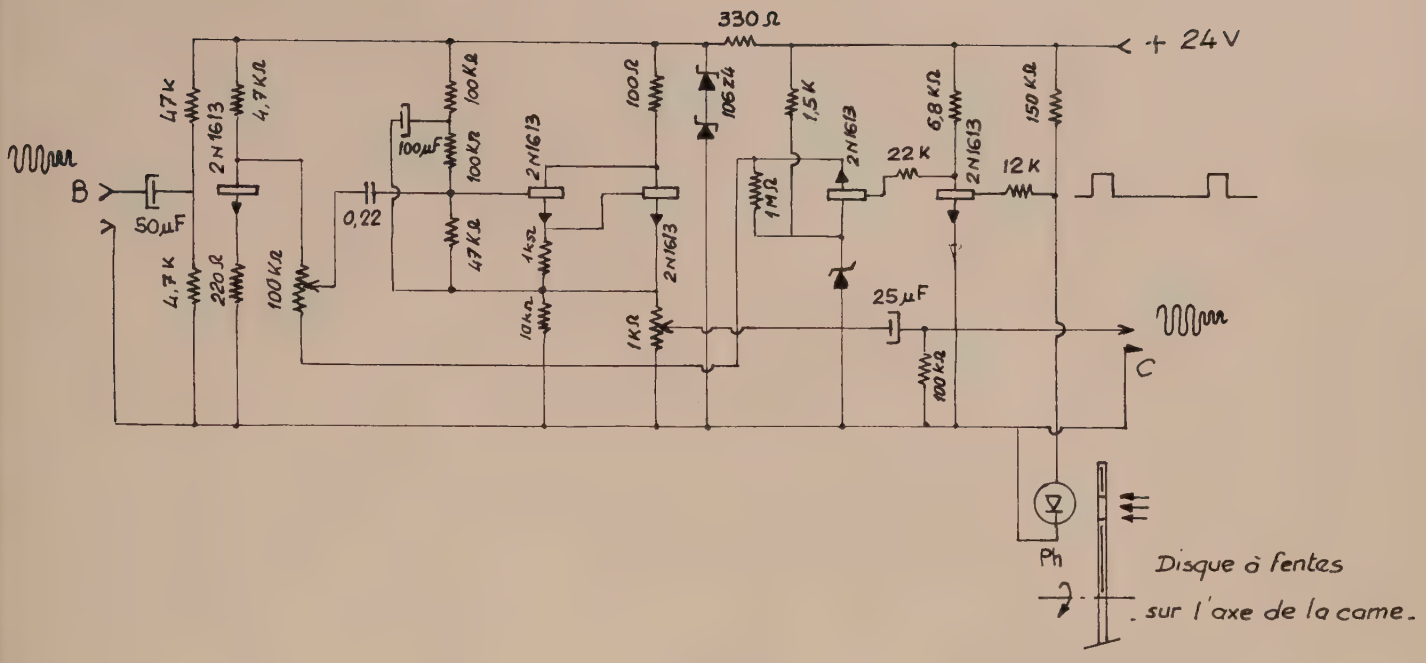


Figure 4-9

4/ Amplificateur détecteur - Figure 4.10

Cet amplificateur est composé d'un étage à charges réparties, ce montage permet d'obtenir deux signaux en opposition de phase pour l'attaque d'un montage symétrique à deux étages. L'étage de sortie est un circuit double symétrique de Darlington. Le transformateur de sortie est élévateur dans le rapport de 5,5/1.

5/ Amplificateur de référence, mise en forme et déphasage - Figure 4.11

La tension de référence apparaît sous la forme d'une onde rectangulaire, un filtre RC passe-bas ne laisse subsister que la fondamentale. L'onde sinusoïdale est amplifiée par deux étages, bouclés en contre réaction par un filtre à 10 Hz. Un étage monté avec un déphaseur RC permet le réglage fin de la phase de référence par rapport au signal. Le déphaseur attaque un amplificateur identique à l'amplificateur détecteur décrit ci-dessus, figure 4.10.

Le transfo de sortie est élévateur dans le rapport 10/1 et donne une tension de référence > 100 V eff.

6/ Détection synchrone - Figure 4.12

Nous avons utilisé une détection double alternance, seule compatible avec un filtrage efficace. Le signal redressé d'amplitude maximum -1,8 V est filtré, par un double T, accordé à 20 Hz pour éliminer la fréquence double. A la suite, sont montées deux chaines de filtrage : l'une vers le servomécanisme de mémoire I_o ; l'autre vers le servomécanisme calculateur de la densité ; le signal maximum est de - 600 mV. Les constantes de temps sont réglées de façon que le régime transitoire dure 2 s. Sur chaque voie, un potentiomètre permet l'ajustage du niveau utilisé.

Une prise à la sortie du filtre I_o, permet l'enregistrement du spectre, dans les conditions indiquées au § IV.2.1.4.

IV.2.3. Calculateur analogique

1/ Mémoire I_o - Figure 4.13

Une source stabilisée, alimente un potentiomètre Y = X sous la tension U_o, la tension v mesurée sur le curseur est comparée à la tension V_o, proportionnelle au signal I_o. Le servomécanisme

Figure 4-10

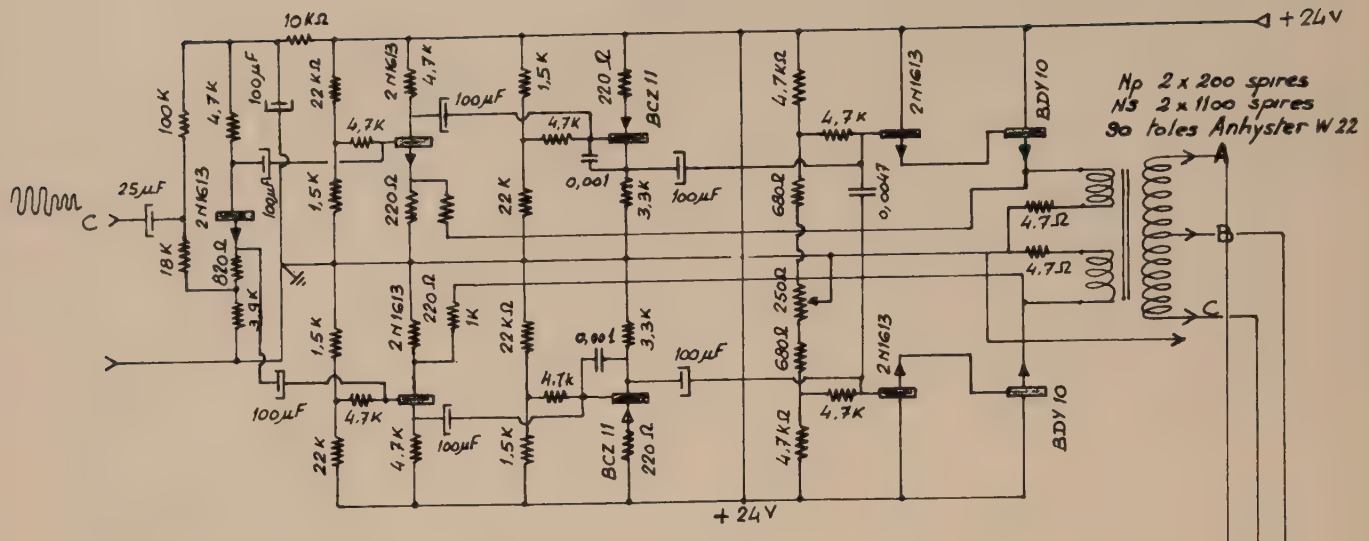


Figure 4-12

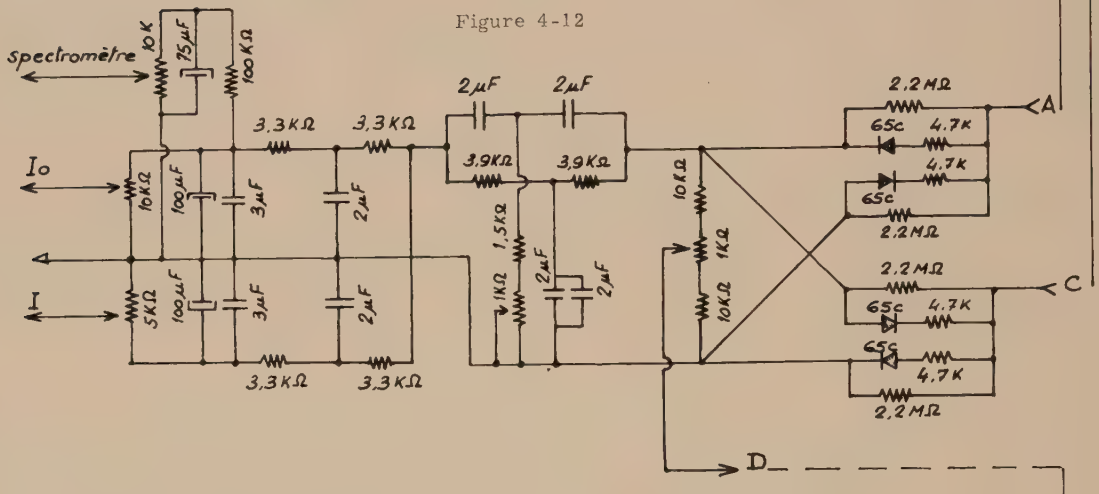
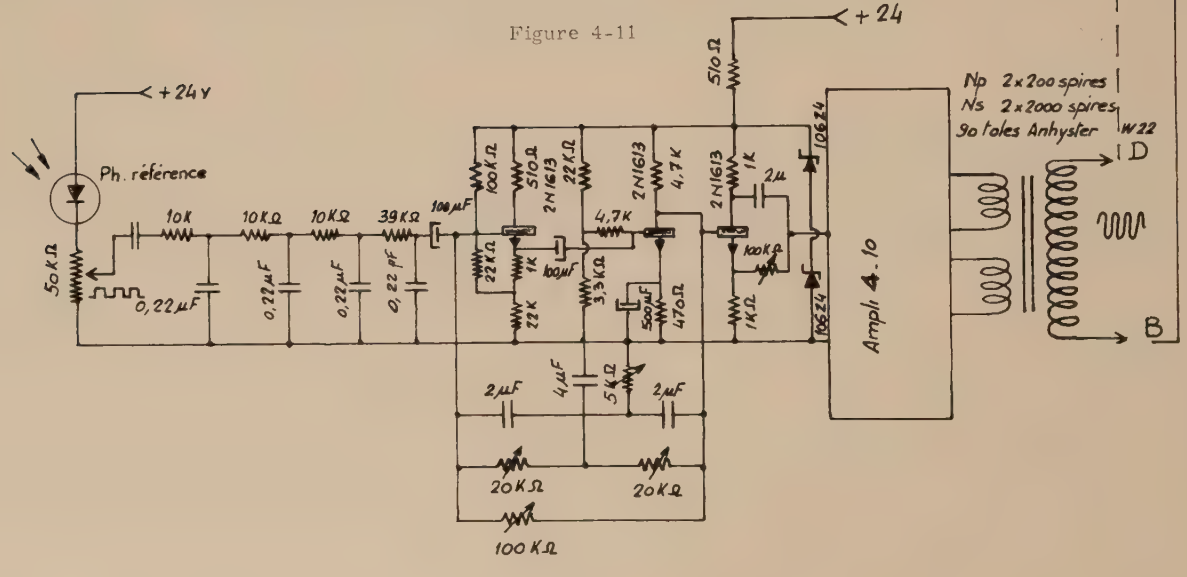
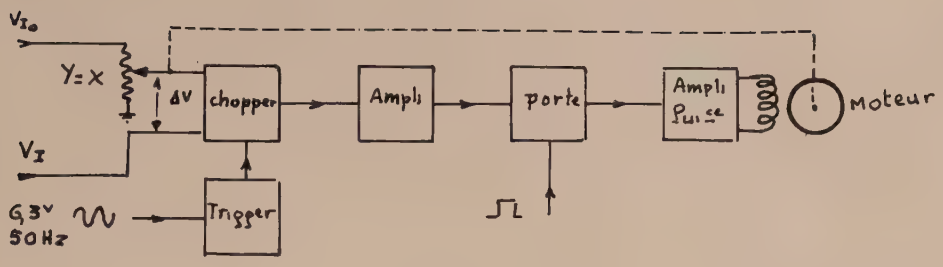


Figure 4-11





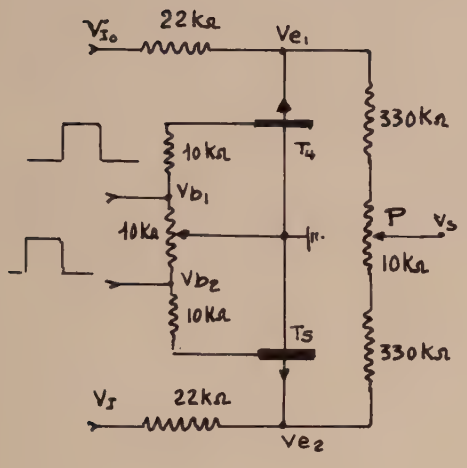


Figure 4-13a

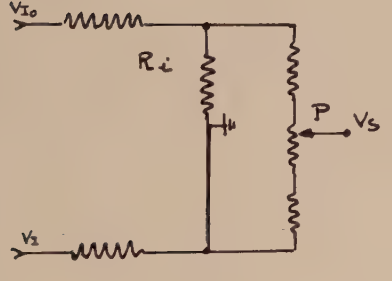


Figure 4-13b

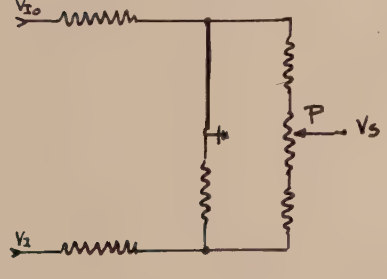


Figure 4-13c

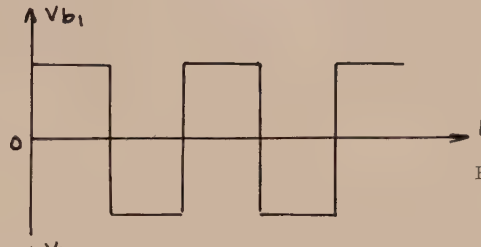


Figure 4-13d

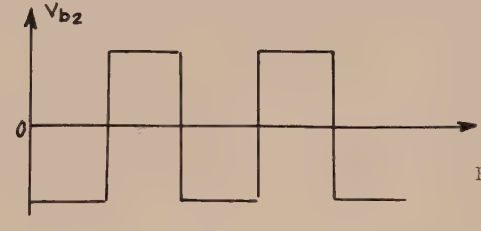


Figure 4-13e

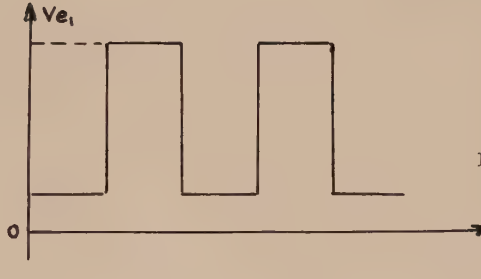


Figure 4-13f

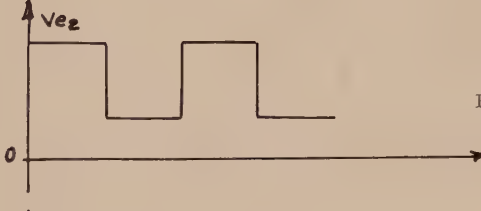


Figure 4-13g

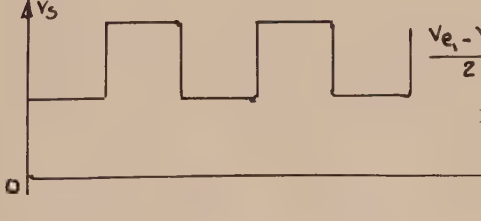


Figure 4-13h

Figure 4-13

exécute le rapport V_o/U_o. Un potentiomètre de recopie, jumelé au potentiomètre de calcul, délivre de façon continue une tension proportionnelle à I_o. Cette tension est distribuée sur deux voies, avec des résistances de charge convenables, pour ne pas modifier la linéarité. Une voie est dirigée vers le servocalculateur de la densité, l'autre vers un microampèremètre de contrôle de niveau.

L'amplificateur n'est actif que pendant les temps $t_2\ t_3$... figure 4.1.8. correspondants aux passages de la came sur la position I_o ; une porte commandée par la photodiode Ph_2 n'est ouverte que pendant les temps $t_2\ t_3 - t'_2\ t'_3$... en dehors de ces intervalles, le moteur ne reçoit aucun signal et reste immobile. Le signal proportionnel à I_o est ainsi mis en mémoire sur le potentiomètre de recopie.

- Chopper - Figures 4.14 et 4.13

Celui-ci est formé par deux transistors à faible niveau de bruit T_4 et T_5 figure 4.13a, commandés en opposition de phase par un signal carré, figures 4.13d et 13e, d'amplitude $\simeq 8$ V, en provenance d'un trigger $T_1 - T_2$, figure 4.14, commandé lui-même par une tension de 6,3 V eff à 50 Hz. Pendant que T_4 est bloqué, T_5 est saturé et pratiquement représente un court-circuit et vice-versa pendant la demi-onde suivante... Les figures 4.13b et 13c donnent les schémas équivalents. La tension d'erreur, $v_s = v_{o_1} - v_{o_2}/2$, apparaît sur le curseur du potentiomètre P.

- Amplificateur - Figures 4.14 et 4.15

Le signal v_s modulé à 50 Hz, est amplifié par T_{6A}, T_{7A}, T_{8A}, l'amplitude peut être réglée par le potentiomètre de gain P_1. Après amplification par T_{1B} et T_{2B} le signal arrive à la porte I constituée par T_{3B}. Celle-ci est commandée par le signal en créneaux, amplifié par T_{4B}, en provenance de la photodiode Ph_2 ; la durée τ des créneaux est de 1 s, l'intervalle entre chaque créneau est de 9 s.

Un inverseur de phase à charges réparties, attaque deux étages de sortie Darlington, montés en push-pull, avec les deux enroulements du moteur diphasé.

La figure 4.16 représente les circuits du potentiomètre de calcul et du potentiomètre de recopie.

2/ Calcul de la densité optique

Un deuxième servomécanisme diviseur reçoit : la tension proportionnelle à I_o en provenance de la mémoire I_o, et d'autre part le signal détecté figure 4.1.7. Mais l'amplificateur n'est ouvert -porte I- que pendant les intervalles de temps $t_5\ t_6$, $t'_5\ t'_6$... figure 4.1.9. Tous les circuits, sauf le montage du potentiomètre d'entrée, sont identiques à ceux de la mémoire I_o.

Le potentiomètre de calcul est monté en série avec une résistance $r = R_o/9$, R_o étant la valeur de la résistance du potentiomètre ; la résistance totale $r + 9r = 10\ r$ est alimentée sous la tension V_o proportionnelle à I_o. La tension v mesurée sur le curseur varie aussi dans le rapport de 10 à 1. Le potentiomètre linéaire, a sa loi de variation représentée par $Y \equiv X$, le servomécanisme donne le rapport $X = v/V_o$ et en annulant l'erreur, assure l'égalité $v = V$

d'où

$$X = \frac{V}{V_o}$$

V étant la tension proportionnelle à la mesure de I.

Un potentiomètre logarithmique est jumelé au précédent, sa loi de variation est exprimée par $Y = \log X$. Les angles de rotation maximum des deux potentiomètres, sont choisis aussi voisins que possible. Y n'est défini que dans l'intervalle correspondant à $1 < X < 10$, figure 4.17.

Par un premier changement de variable : $Y' = Y$ et $X' = X - 1$, figure 4.17.2, on obtient $Y' = \log (1 + X')$ pour $0 < X' < 9$. Un deuxième changement de variable transporte l'origine des axes en 0'', figure 4.17.3

$$y = 1 - Y' \qquad \text{et} \qquad x = 9 - X' \qquad ; \qquad X' = 9 - x$$

d'où $y = 1 - \log (10 - x)$. Nous pouvons alors établir la correspondance

$$y = D \qquad X = \frac{V}{V_o} \qquad X = 10 - x$$

donc finalement

$$D = 1 - \log X \qquad \text{Figure 4.18}$$

Par exemple si X = 9 (ce qui correspond à une transmission de 90 %)

$$D = 1 - 0,954 = 0,046$$

Du point de vue électrique, les deux potentiomètres sont montés en sens inverse : lorsque X = 10, D = 0. Figure 4.19.

La densité est donc proportionnelle à la tension mesurée sur le curseur. Le potentiomètre est alimenté sous la tension U_o = 20 V, nous avons établi une représentation de 10 mV pour une échelle de densité de 0 à 1 ; pour cela il faut un diviseur potentiométrique de rapport $1/2\,000 = 100/2.10^5$. L'introduction dans le calcul de la concentration, se fait avec un rapport $5000/2.10^5 = 1/40$ soit 0,500 V pour une échelle de densité 0 à 1. Ainsi la charge supportée par le potentiomètre logarithmique de résistance 1 KΩ, ne modifie pas la loi de variation originale. La densité maximum calculée, avec la précision $\Delta D = \pm 0,01$ est limitée à la valeur D = 0,700.

3/ Calcul de la concentration

Nous avons établi au § II.3.3, que la mesure de la densité optique, d'une bande d'absorption des molécules telles que SiF_4, SF_6,... prises à l'état gazeux, sous la pression partielle P, dans un mélange gazeux sous la pression totale P_T, permet de calculer la concentration par la formule $c = K' \frac{D}{P_T}$. La constante K' est déterminée par un étalonnage préalable.

Un servomécanisme diviseur effectue le rapport D/P_T et délivre une tension proportionnelle à la concentration.

En règle générale, il faut choisir une bande qui ne chevauche pas avec une bande d'absorption d'un autre constituant, sinon il faudrait faire deux mesures de densité et résoudre un système de deux équations linéaires à deux inconnues. Seul le cas ou une bande de faible intensité appartenant au gaz porteur, sous la pression P_T, chevauche avec la bande retenue pour la mesure, conduit à une correction simple. En effet cette bande parasite a une densité $\delta = n P_T$, donc la densité mesurée D_m s'écrit :

$$D_m = D + \delta$$

et la densité vraie vaut $D = D_m - \delta$

donc la concentration est donnée par

$$c = \frac{K'D}{P_T} = \frac{K'D_m}{P_T} - K'n = c' - K'n$$

Pour faire la correction il suffit de calculer avec le servomécanisme le rapport $K'D_m/P_T$ et de soustraire une tension convenable, de la tension représentant c'.

Le servomécanisme diviseur est en tous points semblable aux deux premiers décrits ci-dessus ; la porte est polarisée de telle facon qu'elle soit toujours ouverte.

L'introduction des données du calcul se fait de la façon suivante :

- Un potentiomètre linéaire est alimenté sous une tension proportionnelle à la pression totale P_T, mesurée dans la cuve par un manomètre à transmission électrique. Cette pression est aussi représentée -pour une valeur particulière P_T = 200 Torr- par une tension étalon, correspondant par construction, à une valeur convenable au bon fonctionnement du servomécanisme. Un inverseur permet de passer de l'une à l'autre de ces deux représentations. Le curseur du potentiomètre linéaire est commandé par le moteur d'asservissement ; la tension mesurée entre curseur et masse, est comparée à la tension proportionnelle à la densité optique D, qui apparaît sur un diviseur potentiométrique.

- Un potentiomètre linéaire de précision, jumelé au précédent est alimenté sous - 20 V. Il est relié à la masse, par une résistance, sur laquelle est appliquée une tension positive ajustable. Il est ainsi possible de régler le zéro de l'échelle de concentration, lorsque la cuve contient le gaz porteur pur : cette opération tient compte éventuellement de l'absorption du gaz porteur.

Figure 4-14

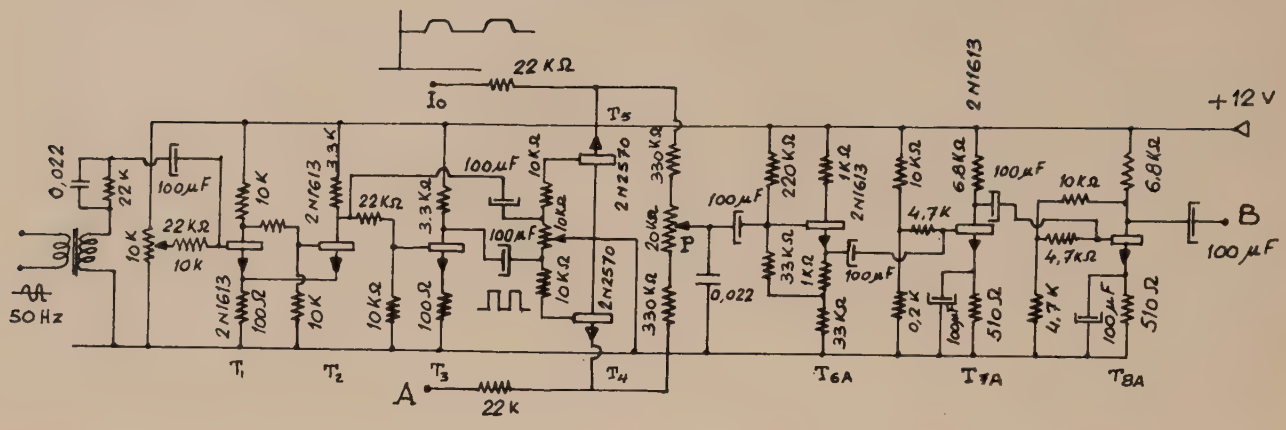


Figure 4-15

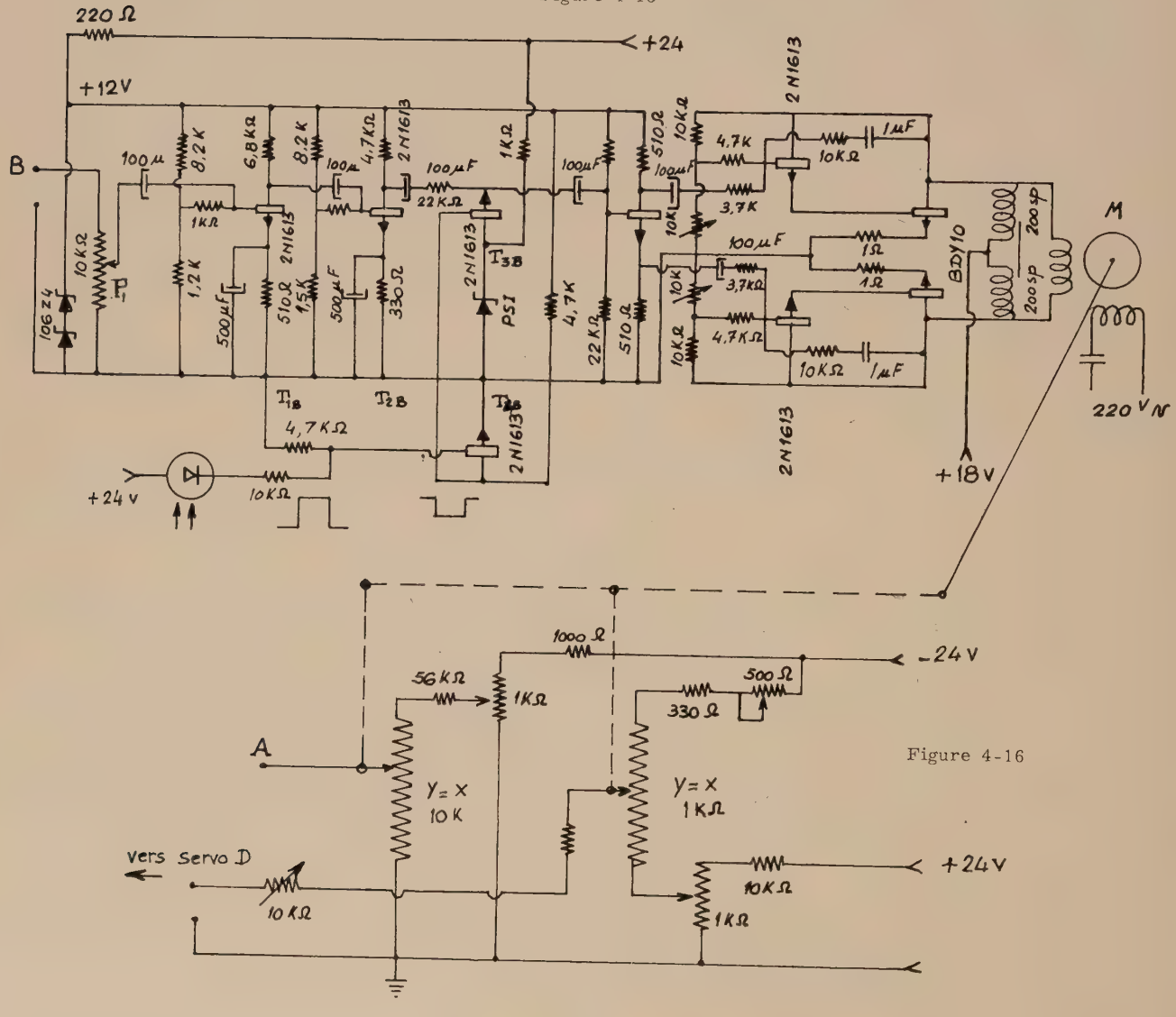


Figure 4-16

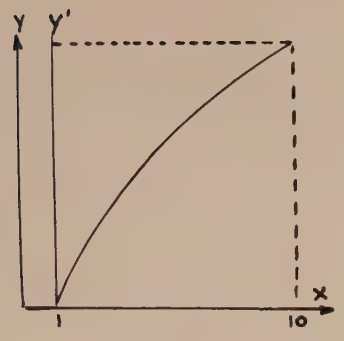


Figure 4-17-1

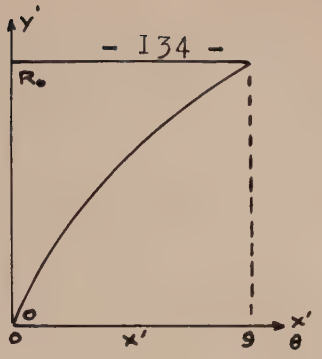


Figure 4-17-2

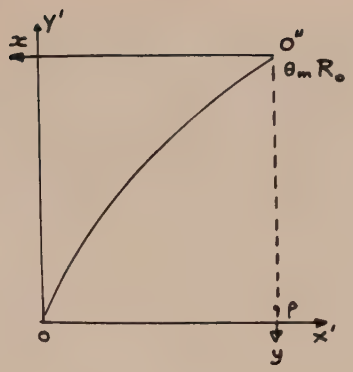


Figure 4-17-3

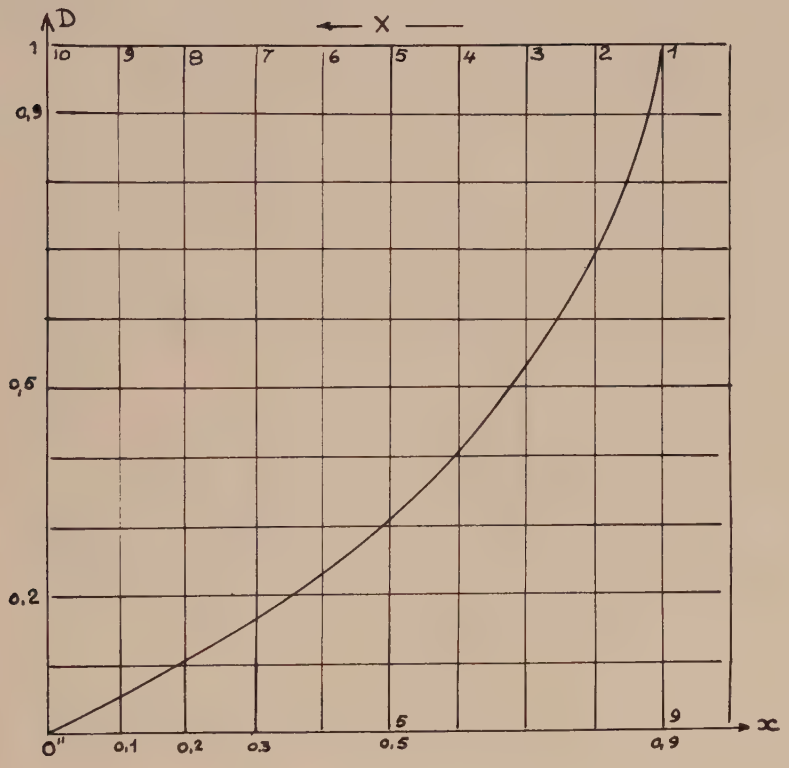
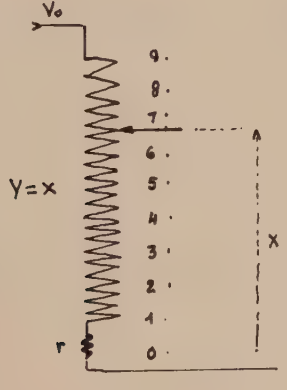


Figure 4-18



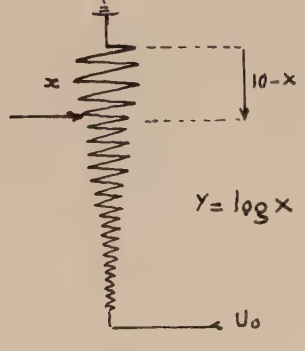


Figure 4-19

IV.3. REGLAGES

IV.3.1. Réglage du monochromateur

Le réglage initial est effectué en lumière visible, avant la mise en place du filtre des ordres supérieurs du réseau. Une lampe à mercure éclaire la fente d'entrée, par l'intermédiaire d'une lentille. Le réseau est disposé de manière à voir une image monochromatique de retour de la fente d'entrée, à proximité de celle-ci (autocollimation). Le miroir collimateur est réglé de façon à rendre cette image nette et centrée (réglage trait-point plan) sur la fente d'entrée. Si l'image n'est pas parallèle à la fente, il faut retoucher à l'orientation du réseau de façon que les traits soient perpendiculaires au plan de section principale.

Ensuite le miroir de sortie (objectif de chambre), est réglé de façon telle, que l'image monochromatique de la raie bleue, observée à l'aide d'un viseur, soit nette dans le plan de la fente de sortie (l'une des lèvres étant largement ouverte). On s'assure alors que le défilement des images monochromatiques se fait bien parallèlement au plan de section principale.

La lampe à mercure est alors retirée. La source est mise en place et alimentée sous la tension normale de 3,20 V. Les miroirs d'entrée sont réglés en direction et distance, de façon à former une pseudo-image donnant un éclairement uniforme et une largeur minimum dans le plan de la fente d'entrée. Il faut s'assurer que tous les miroirs sont bien couverts.

En l'absence de filtre et dans le blaze, on peut observer un spectre étalé de lumière blanche. Le diaphragme est réglé pour former une image rectangulaire nette sur M_3.

La source est remplacée par la lampe à mercure, toutes les images sont vérifiées, ainsi que les éclairements des miroirs. En dernier lieu, le réglage du miroir elliptique est effectué en observant l'image de la fente de sortie sur la fenêtre de la thermopile. Le réglage final précis est terminé dans l'infrarouge moyen, avec la source et l'appareil branché en spectrophotomètre : on recherche la valeur maximum du signal, en l'observant soit après la détection synchrone sur la sortie prévue pour l'enregistrement, soit avec un oscilloscope à la sortie du préampli.

IV.3.2. Réglages électriques

1/ Linéarité

Les signaux sont observés avec un oscilloscope et les amplitudes réglées à une valeur de 3 V eff, à l'entrée du détecteur de phase, de façon à conserver la linéarité du système. La linéarité est vérifiée par affichage d'un rapport connu, sur le potentiomètre de précision prévu au IV.2.2.3. La densité calculée par l'appareil doit correspondre à $\pm 0,003$ près, à la valeur vraie $D = \log I_o/I$. Pour effectuer cette opération, la phase de référence du moteur du servo-diviseur I_o n'est plus alimentée, de façon à garder la mémoire de la valeur initiale $I_o = I$ ou $D = 0$. Cette opération se fait à la suite du réglage de l'échelle de densité.

2/ Réglage de l'échelle de densité

L'enregistreur utilisé a une échelle de 250 mm, une sensibilité de 10 mV et une vitesse de déroulement du papier de 80 mm/H.

La phase de référence du moteur du servomécanisme calculateur de la densité optique D est débranchée. Il est alors possible de tourner l'axe du moteur à la main, cette manoeuvre permet de repérer le passage du curseur du potentiomètre $Y = \log X$ à 0 ($D = 0$) et à la valeur maximum ($D = 1$), la déviation de l'enregistreur est ajustée au maximum. Une échelle approximative se trouve ainsi définie : c'est le réglage grossier.

L'ensemble des organes étant en ordre de marche, le servo de mémoire I_o, est réglé de telle manière que le potentiomètre $Y = X$ du servomécanisme calculateur de densité, est sous la tension $V_o = -1$ V. La cuve est vidée, la compensation I_o ajustée ; on agit alors sur le potentiomètre hélipot de 10 tours, qui permet de régler le niveau de tension V, de telle façon que l'enregistreur indique $D = 0$.

La phase de référence du servomécanisme de mémoire est mise hors tension ; le rapport $I/I_o = 0,500$ est affiché, la déviation de l'enregistreur est ajusté à la valeur $D = \log I/I_o = 0,301 \pm 0,001$. Le tableau suivant, donne les résultats obtenus :

I/I_o	1	0,900	0,800	0,700	0,600	0,500	0,400	0,300
D vraie	0,000	0,0468	0,0969	0,1549	0,2209	0,3011	0,3979	0,5229
D obtenue	0,000 0,002	0,048	0,098	0,156	0,219	0,300	0,395	0,515

3/ Echelle de concentration : $c = \frac{KD}{P_T}$

La pression du mélange gazeux, P_T = 200 Torr, est simulée par une tension interne V_p = 1,5 V, au borne du potentiomètre de calcul. La constante K est déterminée en introduisant dans la cuve de mesure des mélanges de concentration connue. L'échelle de concentration est établie sur la deuxième voie de l'enregistreur : une densité D est affichée et la déviation de l'enregistreur est réglée sur la valeur numérique trouvée par le calcul manuel de $c = K\ D/P_T$.

La valeur de la tension fournie par le manomètre est ajustée, de telle façon que la concentration indiquée, corresponde à la valeur numérique de c, calculée avec les nouvelles valeurs de D et P_T, lues sur l'enregistreur et le cadran du manomètre.

IV.4. RESULTATS

IV.4.1. Courbe spectrale d'énergie : 8,5 à 16 μ - Figure 4.20

L'appareil fonctionne en simple faisceau ; par décalages successifs du réseau, nous avons enregistré la courbe de réponse avec la cuve vide et les fentes fixes. Cette façon d'opérer nous a donné 5 tronçons qui se recouvrent bien entre 8 μ et 17 μ.

Nous avons rassemblé les résultats sur la figure 4.20. On remarque en particulier la bande transversale ν_2 du CO_2 avec la branche Q à 667 cm^{-1}. L'intervalle spectral libre de toute absorption par H_2O ou CO_2 est donc assez important.

IV.4.2. Enregistrement de quelques bandes

Avec une résolvance de 600 environ nous avons enregistré la bande ν_2 du CO_2 contenu dans l'appareil : elle est représentée sur la figure 4.21. La bande ν_3 à 1030 cm^{-1} de SiF_4, sous la pression de 0,1 Torr, dans la cuve de 50 cm est représentée sur la figure 4.22.

IV.4.3. Sensibilité et fidélité - Précision des mesures en continu

La sensibilité dépend de l'intensité de la bande d'absorption choisie. La fidélité peut se déterminer en considérant les fluctuations sur la densité calculée et enregistrée par l'appareil.

Nos principaux essais ont porté sur le gaz SiF_4 à faible pression. Avec une cuve de 50 cm et une pression p = 0,07 Torr nous avons obtenu une densité de 0,210. La concentration est calculée par la relation

$$c = 33.10^{-2}\frac{D}{P_T}$$

La mesure de la densité est constante, à long terme (plus de 100 heures), à ±0,003 près. Pour une pression totale P_T = 200 Torr et un rapport signal sur bruit en densité de 5 ($\Delta D = 0,0015$), la limite de sensibilité peut être fixée à $0,25.10^{-4}$ molaire (0,0025 %).

La figure 4.23 représente un enregistrement pendant une période de 5 heures ; en bas : courbe de densité D = 0,200 ± 0,001 ; en haut : courbe de concentration c = 0,042 %, sur une échelle 0,1 %. Les fluctuations de densité sont négligeables, la concentration accuse un Δc de ± 0,005 %.

Des essais analogues effectués à 14 μ donnent une fluctuation de densité $\Delta D < \pm 0,005$.

Nous avons noté une perte de 40 % du flux lumineux, causée par l'insertion de la cuve, équipée de deux fenêtres en Cl Ag de 3 mm d'épaisseur.

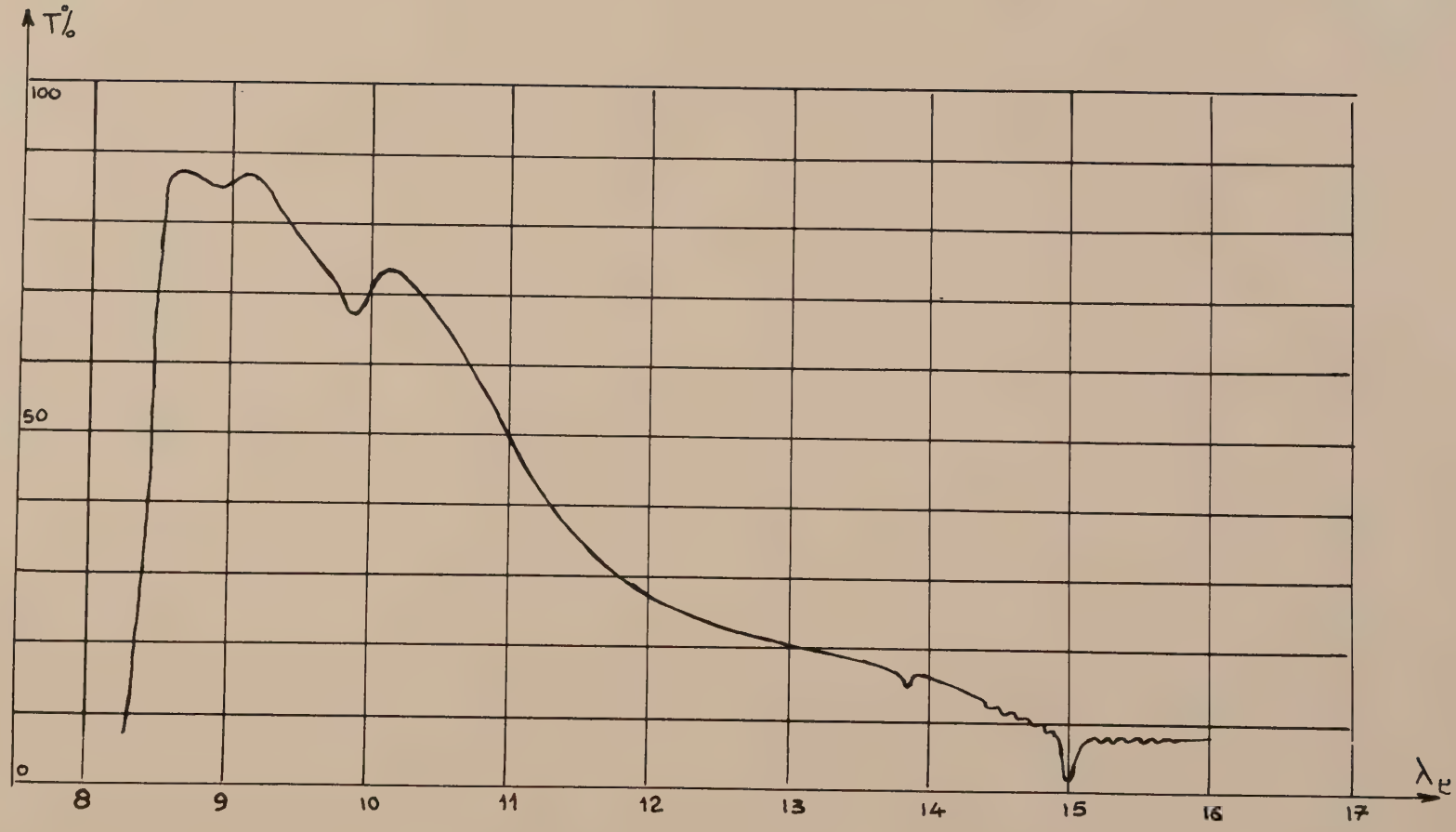


Figure 4-20

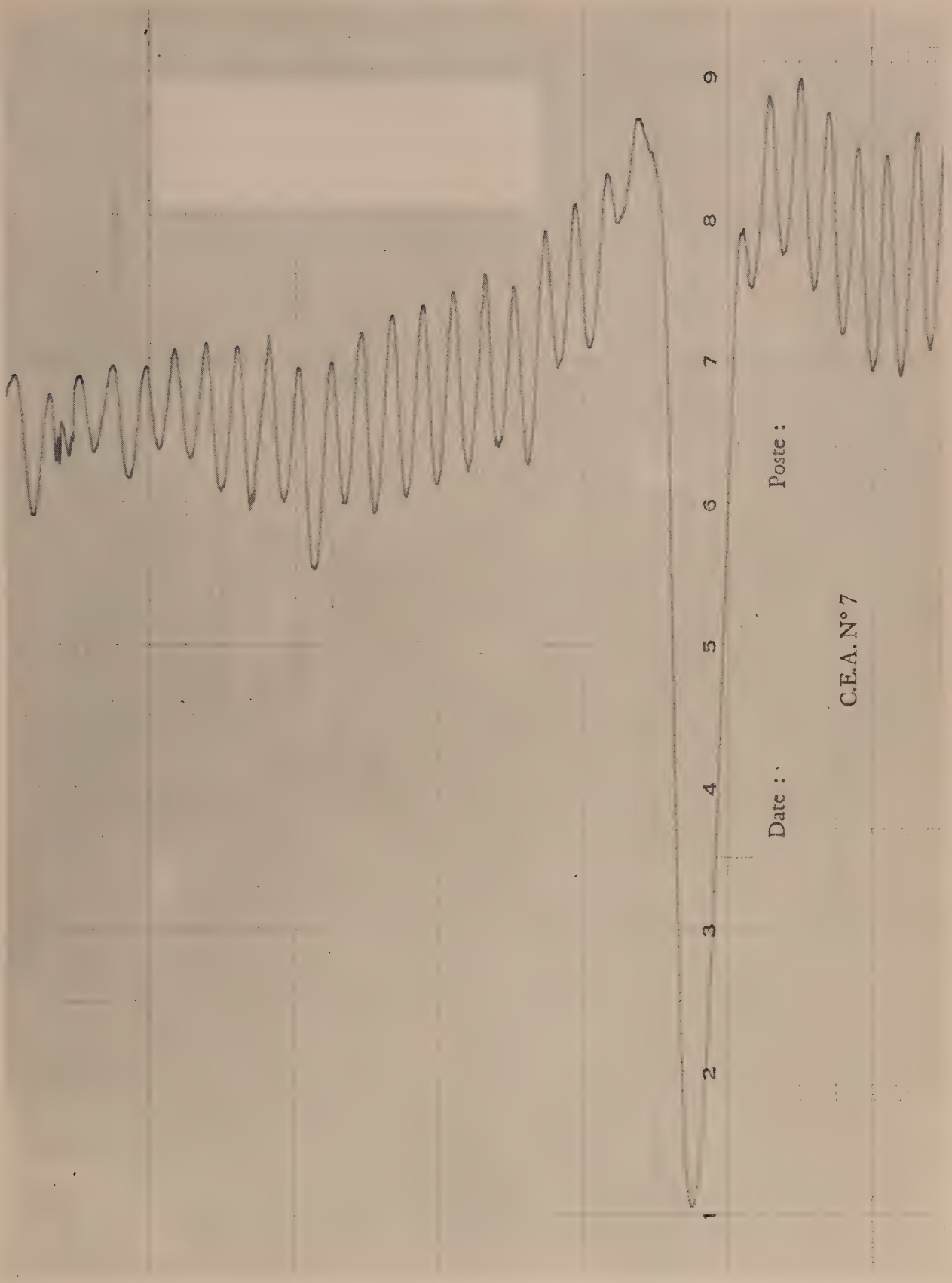


Figure 4-21 - Spectre du CO^2

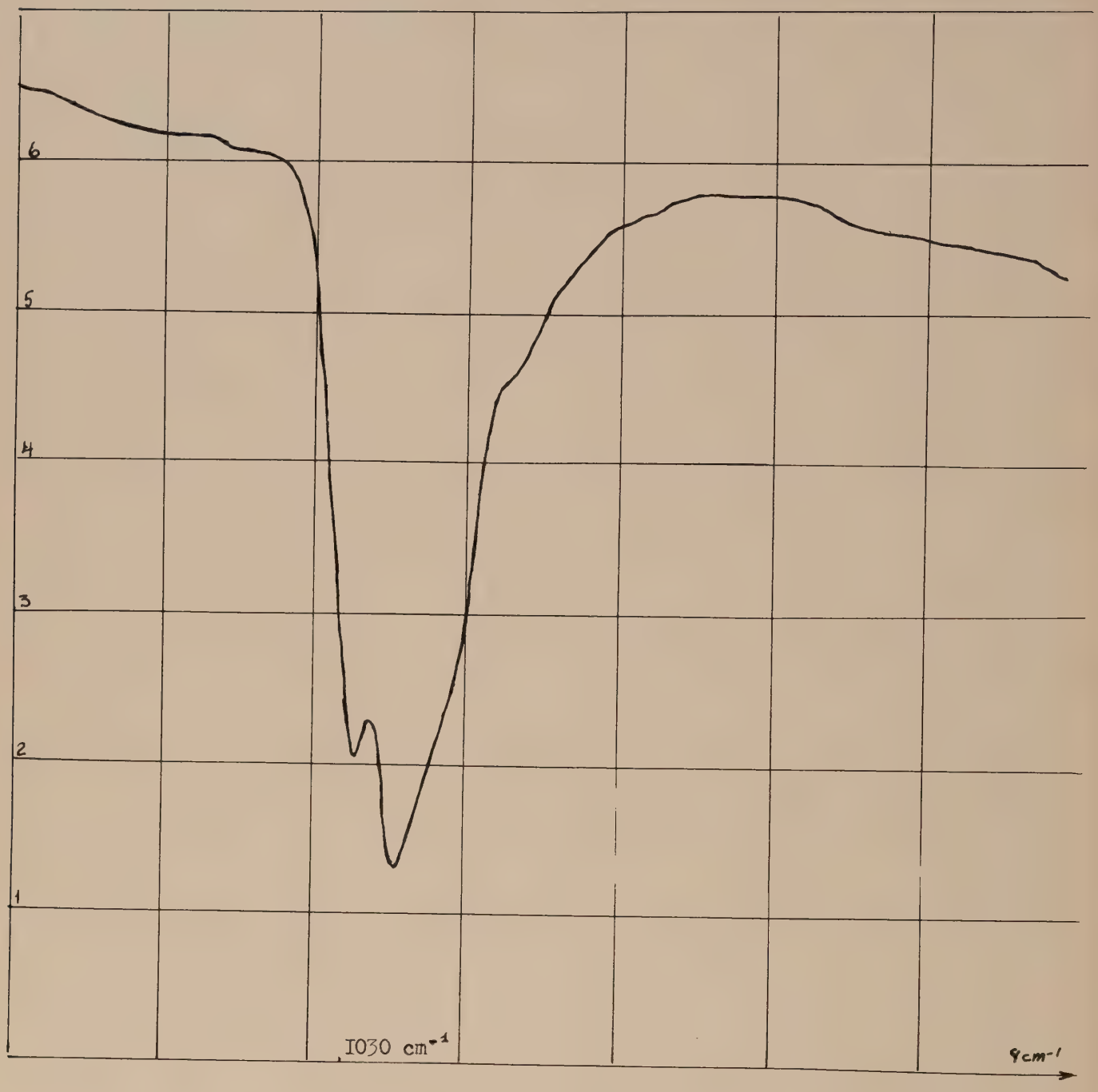


Figure 4-22 - Bande ν_3 de SiF_4 à 1030 cm^{-1}

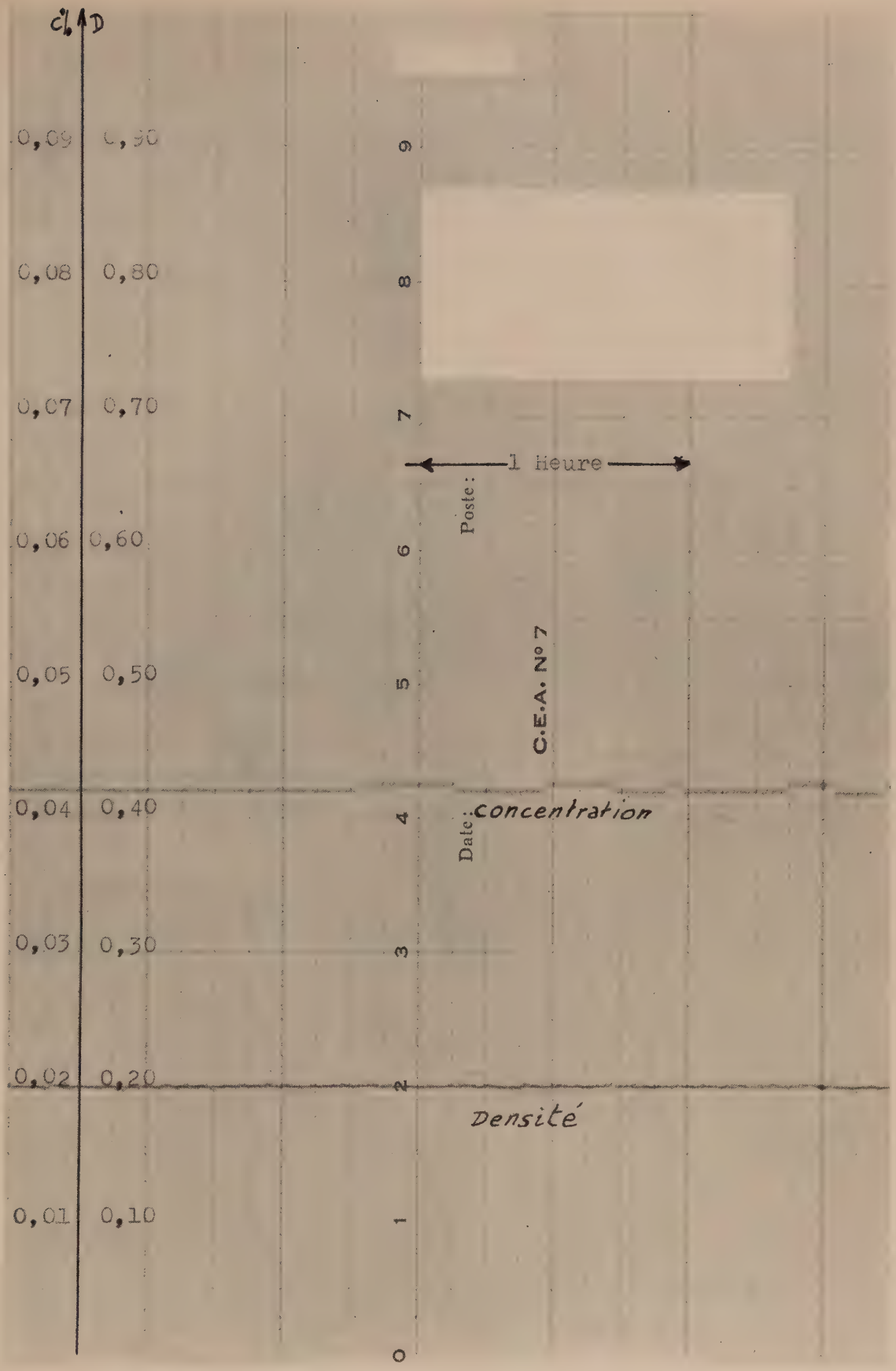


Figure 4-23 - Concentration Ech. 0,10 % pour une pression totale de 200 Torr

CHAPITRE V

CONCLUSION

Nous avons proposé un nouveau système d'analyseurs de gaz en continu par absorption infrarouge, présentant l'avantage de fonctionner convenablement dans le cas du dosage des gaz corrosifs, grâce à l'élimination du facteur de transmission des fenêtres.

Dans le proche infrarouge, l'utilisation d'une raie d'absorption, nous a conduit à une étude systématique de la relation qui lie la densité optique D, au centre de la raie, à la largeur spectrale $\Delta\nu_L$ de la raie, à la longueur de la cuve et à la largeur spectrale de la fonction d'appareil du monochromateur.

Nous avons pu constater que l'utilisation d'un profil d'absorption de Lorentz était parfaitement valable, ce qui permet de montrer que la concentration d'un mélange binaire est liée à la densité optique D et à la pression totale P_T par une loi quadratique de la forme $c = A\ D^2/P_T^2$ pour $0,05\ \% < c < 2\ \%$ molaire.

Après avoir conçu et mis au point une maquette de laboratoire pour vérifier notre principe de base, la construction d'un prototype industriel, comprenant un monochromateur et un calculateur analogique, nous a montré le bien fondé du système proposé. Une marche en continu et en exploitation normale en usine pendant plus de 8 000 heures, permet de dire que ce type d'analyseur donne satisfaction, tant du point de vue de la fidélité que de la facilité de la conduite. La fidélité à long terme, obtenue sur la mesure de la densité est de $\pm 0,002$.

Dans l'infrarouge moyen, nous avons considéré le cas des molécules lourdes. Aux faibles concentrations, et pour des pressions totales $P_T > 100$ Torr, la relation qui donne la concentration est du premier degré : $c = k\ D/P_T$. Nous avons étendu notre méthode jusqu'à 15 μ, ce qui nous a conduit à étudier une optique d'entrée à miroirs et à utiliser une thermopile comme détecteur ; les circuits électroniques sont transistorisés.

L'appareil construit est utilisé en marche continue dans la région de 12 μ ; dans ces conditions, on observe une fidélité sur la mesure de la densité meilleure que $\pm 0,003$.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

[1-1] ELSASSER W.M. - Phys. Rev., 1938, 54, 126

[1-2] PLASS G.N. - J.O.S.A., 1958, 48, 590

[1-3] LUFT K.F. - Rev. d'optique, 1954, 33, 501 Chim. Anal. 1951, 33

[1-4] FASTIE W.G., PFUND A.H. - J.O.S.A. 1947, 37, 762

[1-5] ROUIR E.W. - Ind. Chim. Belges, 1955, 21

[1-6] LECOMTE J. - Handbuch der Physik XXVI p. 871 Springer Verlag Berlin 1958

[1-7] HARRISON - J. Sc. Inst. 1959, 30, 240

[1-8] HILL D.V. - XIIe Col. Spectr. Int. Université d'EXETER 1965 HILGER & WATT Ed.

[1-9] MELLON M.G. - Analytical absorption spectroscopy John Wiley 1953

CHAPITRE II

[2-1] NIELSEN A.H et al - Phys. Rev., 1950, 77, 529
HERZBERG G. - Spectra of Diatomics Molécules. Van Nostrand

[2-2] BENEDICT W.S. et al - Canad. J. of Phys. 1956, 34, 834

[2-3] PENNER S.S. - Quantitative Molecular Spectroscopy and gas Emmissivities 1950 Pergamon press p. 45

[2-4] PENNER S.S. - Id. p. 53

[2-5] KENDALL D.G. - Z. Astr., 1938, 16, 308

[2-6] HARRIS D.L. - Astrophys. J., 1948, 108, 112

[2-7] PENNER S.S. - Quantitative Molecular Spectroscopy and gas Emissivities p. 48

[2-8] HERMANN WALLIS - J. Chem. Phys. 1955, 23, 637

[2-9] LORENTZ H.A. - Ver. Amsterdam Aka. 1905, 14 518

[2-10] VAN VLECK WEISSKOPF V. - Rev. Mod. Phys. 1945, 17, 227

[2-11] BREENE R.J. - The Shift and Shape of Spectral Lines Pergamon Press, Line Width, Handbuch der Physik XXVII

[2-12] BENEDICT W.S. et al - Canad. J. of Phys. 1956, 34, 830

[2-13] NIELSEN A.H. - J.O.S.A. 1962, 52, 1113

[2-14] PENNER S.S. - Quantitative Molecular Spectroscopy p. 28

[2-15] SMITH D.S. - 2ème Conf. sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique 1958, A/Conf 15/15/P/930

[2-16] TALLEY R.M. - Phys. Rev., 1950, 77, 529

[2-17] NIELSEN A.H. et al - J.O.S.A. 1962, 52, 1113

[2-18] DENNISON D.M. - Phys. Rev., 1928, 31, 503

[2-19] NIELSEN J.R. - Rev. Mod. Phys. 1944, 16, 307

[2-20] BENEDICT W.S. et al - Canad. J. of Phys. 1956, 34, 830

[2-21] KRUSE P.W. - Elements of Infrared Technology John Wiley 1962 p. 169

[2-22] LADENBURG REICHE - Ann. der Phys. 1913, 42, 181

[2-23] PLASS G.N. - J.O.S.A. 1958, 48, 690

CHAPITRE III

[3-1] PFUND A.H. - J.O.S.A. 1927, 15, 67

[3-2] BARNES R.B. - Phys. Rev., 1930, 35, 1524 ; 36, 296

[3-3] LECOMTE J. - C.R. Acad. Sc. 1936 203, 164

[3-4] CHESNUT H., MAYER R.W. - Servomécanismes et Régulation. Dunod 1957

[3-5] NASLIN P. - Technologie et Calcul Pratique des Systèmes Asservis. Dunod 1958

[3-6] GUILLEN R. - Electronique - Presses Universitaires 1961

[3-7] FASTIE W.G. - J.O.S.A. 1952, 42, 647

[3-8] NOBORU SASSA - Sc. of Light 1961, 10, 53

[3-9] MIELENZ K.D. - J. Rech. N.B.S. C 1964, 68 C, 205

[3-10] CZERNY M., TURNER A.F. - Z. Phys. 1930, 61, 792

[3-11] SERGENT-ROSEY M. - Thèse Paris 1959

CHAPITRE IV

[4-1] SHEA R.F. - Technique des circuits à transistors Dunod 1960

[4-2] GRIVET P. - Cours d'électronique Tome 1 Physique des circuits Tome IV Le bruit de fond Masson et Cie 1960

Manuscrit reçu le 28.3.1968

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Publications scientifiques et littéraires
TYPO - OFFSET
05 - GAP - Téléphone 14-23 14-24
Dépot légal n° 112 - 1969

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

SPECTROPHOTOMETRIE DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN : PROCEDES OPTIQUES ET HERTZIENS

Vu et approuvé :
Paris, le 23 Janvier 1968
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE